LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXI[e]. — I[re] PARTIE

SOIXANTE-SIXIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

66-67
1907

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ABT (Cernay)
ARTH (Nancy).
AUZENAT (Paris).
BACH (Genève).
BERNARD (Belfort).
BIGOT (Paris).
BREUIL (Paris).
BRUEL (Souillac).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAMPAGNE (Paris).
CAMPREDON (St-Nazaire)
CAZENEUVE (Lyon).
CHARABOT (Paris).
CHARON (Paris).
COMBES (Ch.) (Paris).
COPPET (de) (Bône).
DANNEEL (Aix-la-Chapelle)
DAUM (Nancy).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).
ELIASBERG (Minsk).
FRIDERICH (Genève).
GEORGE (H.) (Genève).
GERBER (Clermt-Ferrand).
GIRARD (Ch.) (Paris).
GLOESS (P.) (Soleure).
GOURWITSCH (L.) Thann
GUÉDRAS (Paris).
GUILLET (L.) (Paris).
GRANDMOUGIN (Zurich)
GRANGER (Paris).
GUNTZ (Nancy).
HUBERT (Dr) (Béziers).
JANDRIER (PeaceDaleR.I)
KLOBB (Nancy).
KONINCK (L. de) (Liège).
KORDA (Paris).
MARMIER (Dr) (Aixe).
MICHEL (Mulhouse).
MINET (Ad.) (Paris).
NAMIAS (Rod.) (Milan).
NAUDIN (Paris).
NŒLTING (Mulhouse).
NUTH (Dr) (Paris).
PETIT (Nancy).
PFISTER (Lyon).
PRUD'HOMME (Paris).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève).
RUGGERI (Gênes).
SCHELL (Le Hâvre).
SIMON (L.) (Paris).
SEYEWETZ (Lyon).
SUAIS (Paris.)
TÉTRY (Nancy)
THABUIS (Paris).
TIFFENEAU (Paris).
TIXIER (Paris).
TOMMASI (Paris).
TORTELLI (Gênes).
TRAUTMANN (Mulhouse)
VÈZES (Bordeaux).
VIGNON (Léo) (Lyon).
WAHL (Lille).
WILD (Mulhouse).
WILLENZ (M). (Anvers).

Secrétaire de la Rédaction :
Marc MERLE

TOME SOIXANTE-SIXIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1907

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIe — Ire PARTIE

Livraison 781 | JANVIER | Année 1907

LE CINQUANTENAIRE

DU " MONITEUR SCIENTIFIQUE "

Par M. GERBER.

Avec le Numéro de décembre 1906, le *Moniteur Scientifique* a terminé le dixième lustre de son existence. Longue et honorable carrière pour une publication scientifique, indépendante, et dont les exemples ne sont pas nombreux. Depuis janvier 1857, nos fascicules ont paru, régulièrement nos lecteurs le savent, sans interruption, grèves ni chômages, même pendant l'hiver du siège de Paris.

Le premier numéro portait comme titre :

LE " MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU CHIMISTE ET DU MANUFACTURIER "

LIVRE JOURNAL

spécialement consacré à la Chimie générale pure et appliquée et faisant suite à la " REVUE SCIENTIFIQUE " et aux " SECRETS DES ARTS "

Par le **Docteur QUESNEVILLE**

Chimiste-Manufacturier

C'est tout. Point de programme, ni discours préliminaire, ni considérations sur la lacune que prétendait combler le nouveau périodique ; aucune présentation de son Directeur, ou liste de notables collaborateurs.

Le Dr A. Quesneville était suffisamment connu du public savant et des chimistes manufacturiers de l'époque. Sa notoriété, comme publiciste scientifique, datait de longtemps déjà. Dès 1840, il avait fondé et dirigé pendant plusieurs années la *Revue Scientifique et industrielle* destinée, disait son premier numéro « à tenir le public au courant « des faits les plus utiles et les plus curieux observés dans la médecine, l'hygiène, la « physique, la chimie, la pharmacie, l'économie rurale et domestique, l'industrie na- « tionale et étrangère ».

A cette revue avaient coopéré d'éminents collaborateurs, quelques-uns illustres ; Emile Kopp, Auguste Laurent, F. Millon, l'abbé Moigno, Poggiale, Ch. Gerhardt, F. Hoefer, etc. A. Laurent avait profité de cette tribune pour défendre ses théories chimiques, auxquelles se montraient peu accueillantes les publications scientifiques officielles. Gerhardt y résumait, en critique autorisé, les travaux de chimie organique parus à l'étranger, discutait avec Berzélius, avec Liebig, jetant là les fondements de sa doctrine unitaire, de la théorie des types, d'où devait sortir la notation atomique, triomphante, on sait après combien de luttes et d'efforts. L'abbé Moigno rendait compte des théories de Cauchy sur la lumière, résumait les leçons d'Arago sur l'astronomie. F. Hoefer publiait des fragments de ses études sur l'histoire de la chimie, ouvrage devenu classique et « qui serait resté « inédit si le Dr Quesneville n'avait couru les risques de sa publication. Aucun libraire « n'en voulait » dit l'auteur dans la préface de son ouvrage (2e édition chez Firmin Didot). « Qu'est-ce que l'histoire de la chimie ? cela ne figure pas sur le programme de « l'enseignement ; il n'en est question, ni à l'Académie, ni à la Sorbonne, etc. Voilà en « quels termes j'étais éconduit ».

Une revue scientifique accueillante aux jeunes, patronant des idées nouvelles, antiacadémiques, quelquefois révolutionnaires, Revue indépendante, vivant à l'écart de tout corps savant, sans subventions ni réclames, disant ce qu'elle pense de tout et de tous, c'était une nouveauté à cette époque, un phénomène d'ailleurs rare en tout temps et en tout pays ; ce n'était pas une bonne affaire et son propriétaire éditeur en devait retirer plus de gloire que d'argent. Les événements de 1848, en éclaircissant le nombre des abonnés, l'éloignement ou la mort de quelques collaborateurs décidèrent le Dr Quesneville à interrompre la publication de son périodique ; mais c'était avec l'espoir de la reprendre en des temps meilleurs. Lorsqu'en 1857 parut le *Moniteur Scientifique*, ce fut une suite naturelle de la Revue de 1840.

A la veille de sa mort, en novembre 1889, le Dr A. Quesneville écrivait en tête du dernier numéro composé par lui : « Commencé le 1er janvier 1840, sous le titre de *Revue « Scientifique*, notre journal prit ensuite le nom de *Moniteur Scientifique* ; il aura donc « accompli ses cinquante années d'existence, en même temps que nous finirons notre « quatre-vingtième année. Il nous est impossible de faire plus. »

De fait, ce n'était pas le cinquantenaire du *Moniteur*, puisque nous le célébrons aujourd'hui, mais c'était bien le cinquantenaire de son utile carrière de publiciste scientifique que le Dr A. Quesneville eût fêté le 1er janvier 1890, si la mort n'eût arraché la plume de sa main. Il n'était point resté inactif dans l'intervalle de ses deux périodiques. Il avait rassemblé les études de chimie industrielle éparses dans les trente-deux volumes de sa *Revue*. Il possédait dans ses tiroirs, nombre de notices, recettes de praticiens, formules diverses, qu'il n'avait pu accueillir dans une publication destinée à l'origine plutôt à des savants qu'à des manufacturiers.

Tous ces matériaux, réunis en quatre volumes, parurent de 1849 à 1851, sous le titre de :

SECRETS DES ARTS

Recettes de formules anciennes et nouvelles dans les sciences, l'Industrie, la Pharmacie, l'Économie rurale et domestique.

Ce recueil, dont le succès fut considérable, forme une sorte d'encyclopédie des applications des sciences à l'Industrie, vers le milieu du siècle dernier.

En renouant la chaîne brisée, en publiant le *Moniteur Scientifique*, le Dr Quesneville imprimait à son périodique une orientation un peu différente de celle de l'ancienne *Revue*. Il avait senti la difficulté de suivre dans leur rapide essor l'évolution de toutes les branches de la science : Mathématique, Physique, Astronomie, Géologie, Botanique, Chimie, Médecine, Hygiène et d'autres encore auxquelles il avait fait une large place dans son premier recueil. Les connaissances humaines vont s'agrandissant dans toutes les directions. Le domaine des sciences expérimentales s'étend, pourrait-on dire, suivant une fonction cubique du temps. Dès cette époque, il n'était plus possible de les suivre toutes. Une *Revue Polytechnique* n'était plus matériellement réalisable ; cela devenait un anachronisme dont il fallait se dégager pour faire œuvre utile et viable. Avant tout le Dr Quesneville entendait rester fidèle au programme qu'il s'était tracé dès 1840 ; établir un lien entre la théorie et la pratique, entre la science et ses applications. A quelle science se vouer ? Pour un savant, chimiste-manufacturier, la réponse ne pouvait faire doute ; la chimie n'est-elle pas, de toutes nos sciences actuelles, celle dont les applications suivent de plus près les découvertes scientifiques ? Celle dont l'union entre la théorie et la pratique est la plus féconde en conséquences magnifiques, dont est sorti, pour une bonne part, le progrès économique moderne ? Le périodique transformé devient donc :

LE MONITEUR DU CHIMISTE ET DU MANUFACTURIER

Ce n'est plus qu'accidentellement qu'il traite des questions de physique, d'astronomie, de médecine, d'hygiène, de biologie ; mais comment faire d'autre sorte ? Comment ne pas parler d'astronomie quand Kirchhof et Bunsen découvrent l'analyse spectrale ? quand Lockyer fonde sur la comparaison des spectres des étoiles ses théories de l'unité de la matière ? Comment éviter la physique quand ses frontières communes avec la chimie deviennent si imprécises qu'il faut créer une zone neutre, une science tampon : la physico-chimie. L'électricité s'est fait d'ailleurs, comme agent d'énergie, une place de plus en plus large dans l'analyse et dans l'industrie chimique. Médecine, Pharmacie, Biologie sont tributaires de la Chimie au même titre que de simples industries de fermentation, la brasserie, la vinaigrerie par exemple. Toute industrie a pour objet des transformations de matière : toute industrie est donc sous la dépendance de la chimie. De fait il est plus facile de dénombrer les arts où la chimie ne joue aucun rôle que de citer ceux qu'elle a créés ou rénovés.

Même réduit à la chimie appliquée aux industries qui s'y rattachent le plus étroitement, le programme d'un journal est encore bien vaste. C'est l'abondance, le choix des matériaux qui embarrassent la Rédaction. Alors se présente un double écueil : en se bornant à traiter d'un petit groupe d'applications, avec ampleur et détails suffisants pour le spécialiste, on devient gazette professionnelle : *Revue de Photographie* ou *Moniteur des Teinturiers-Apprêteurs, des fabricants de sucre*, etc. On n'est plus *Moniteur Scientifique* et l'on n'intéresse que des catégories limitées de lecteurs. Si, au contraire, on veut em-

brasser l'ensemble des connaissances et des industries chimiques, faire place à tout ce qui les touche, à moins de réunir les matériaux de vingt périodiques en un seul, on aboutit au répertoire : l'invention la plus féconde, la découverte la plus générale sont résumées, condensées en quelques lignes ; elles n'y tiennent pas plus de place que le mémoire d'un Académicien dont le seul office est de rappeler au public que l'auteur n'est pas encore mort. Le *Moniteur Scientifique* ne devait pas être un pareil répertoire, un catalogue bibliographique. S'adressant à des lecteurs très divers : Métallurgistes, fabricants de produits chimiques, coloristes, parfumeurs, fabricants d'explosifs, de vernis, d'engrais, teinturiers, agronomes, verriers... etc. etc., chaque abonné devait trouver — fréquentes fois dans l'année puisqu'à chaque numéro il n'était possible — le mémoire important ou le résumé bien fait, utile pour sa profession.

Le Rédacteur d'un tel journal doit être étroitement au courant de l'état actuel de l'industrie pour choisir le travail qui mérite d'être reproduit ou traduit *in extenso*, pour faire un tri parmi les matériaux de moindre importance qui sont à résumer ; certaines branches entrent, à une époque donnée, dans une voie progressive ; elles se rénovent, alors que d'autres industries sommeillent ou paraissent stationnaires durant une période de mise au point des progrès précédents. Il convient donc, pour un temps, de négliger celles-ci pour suivre les autres avec plus d'attention et noter le point tournant, l'orientation nouvelle qui va les transformer. Dans l'industrie, il n'y a pas de petits détails. Une note de quelques pages, signée d'un nom inconnu, contient quelquefois le germe d'une révolution industrielle, la description du tour de main qui va augmenter la production et la rendre plus économique.

Ces connaissance générales, ce sens électif, le fondateur de ce recueil les possédait à un éminent degré (1). Ils se sont retrouvés chez le continuateur de son œuvre, le Dr G. Quesneville qui, depuis 1890, depuis seize ans, maintient les traditions du *Moniteur Scientifique* et l'oriente dans la voie tracée par son père.

Pareille œuvre, qui ne connaît ni repos ni vacances, exige aussi des collaborateurs qualifiés. Il ne suffit pas pour qu'une traduction soit fidèle, que l'ouvrier possède bien la langue originale. Le traducteur, s'il n'est spécialiste de la rubrique qu'il traite, doit tout au moins la posséder assez intimement pour apprécier la juste portée d'une étude, d'une modification d'appareil ou de procédé, la valeur d'une invention. Sinon, gare la sentence : *traduttore, traditore*, traducteur, traître. Problème délicat que cette recherche du bon traducteur, du collaborateur fidèle. Que de soins et d'attention, pour le trouver d'abord, puis l'attacher à la rédaction. Ce n'est pas un pont d'or qu'on peut lui faire ; un journal scientifique n'est pas une ferme en Beauce et ne peut offrir qu'une honnête rétribution pour une besogne quelquefois ingrate et difficile. Aussi bien n'est-ce pas pour de l'argent seul que beaucoup travaillent et ont travaillé pour le *Moniteur Scientifique*. Le collaborateur prend goût à sa besogne qui devient un intérêt dans sa vie. Il est le premier informé de ce qui se passe dans son champ d'études, dans sa spécialité. Il s'attache à son

(1) « L'étude d'un procédé technique, disait-il, faite par un patricien est en général plus utile à mes abonnés que tel mémoire élaboré par un savant traitant le même sujet, convenable pour une encyclopédie, un ouvrage de chimie industrielle — ou par un professeur à l'usage de son auditoire. Ils sont, dans les écoles, à la Sorbonne et à Polytechnique, de dix ans en retard sur l'industrie. Les Professeurs vont continuer à enseigner à leurs élèves que l'aluminium se prépare suivant les procédés de Sainte-Claire Deville quand, depuis dix ans, l'industrie n'en produira plus un gramme par ce moyen. La plus grande partie de la soude consommée dans le monde est fabriquée par le procédé Solvay ; dans les écoles on ne connaît encore que le procédé Le Blanc ».

journal. Il devient l'ami du Directeur. S'il est sans place momentanément ou dans un poste d'attente, les ressources qu'il trouve avec sa copie sont les bienvenues. Puis, les offres d'emploi que les abonnés industriels signalent volontiers à leur journal, vont d'abord à lui et nombreux sont ceux qui ont dû à cette intervention amicale une situation avantageuse.

Ils sont trop en vérité, ceux qui ont collaboré au *Moniteur Scientifique*, pendant ces cinquante années d'existence, pour que nous puissions donner à chacun, mort ou vivant un mot de souvenir. Pour un que nous citerions, dix seraient oubliés. Dans les premières années, se sont réunis au Dr Quesneville beaucoup parmi les anciens ouvriers de la *Revue Scientifique*. Laurent, Gerhardt, Ganot étaient morts ; l'abbé Moigno avait fondé et dirigeait sa revue *Le Cosmos* qui se publie encore ; mais nous retrouvons, parmi les rédacteurs du début : Millon, alors exilé en Algérie, E. Kopp, Petiot, l'inventeur du sucrage des vins, Poggiale, puis des jeunes, Wurtz, Friedel, Bareswill qui allaient bientôt essaimer pour créer aussi leur journal : *Le Répertoire de chimie pure et appliquée* (1858) qui devenait deux ans après le *Bulletin de la Société chimique*. Barral aussi quittait le *Moniteur* pour se mettre dans ses meubles avec *La Presse Scientifique des Deux Mondes* dont les jours furent éphémères. Semblablement, Mène, un des analystes les plus habiles que nous ayons eus, fondait son journal : *Le Journal de Mène*, exclusivement réservé aux questions d'analyse chimique, et qui ne devait pas survivre à son auteur mort vers 1870. L'heure paraissait propice à la création de nouveaux journaux scientifiques. La période de 1857 à 1870 est peut-être celle qui a vu naître ou grandir le plus grand nombre d'industries chimiques nouvelles ; matières colorantes artificielles, explosifs, raffineries de pétrole, fabrication de l'aluminium et de ses alliages, galvanoplastie, photographie industrielle, etc. Durant le même temps, la chimie renouvelait ses doctrines, étendant à des régions insoupçonnées ses droits de suzeraineté, révolutionnant l'astronomie, la biologie, la médecine. Deville mettait au jour les lois de la dissociation. Thomsen recréait la thermochimie. La théorie atomique, triomphant avec l'opiniâtreté de Gerhardt, allait aborder le problème de la constitution intime des corps. L'immortel Pasteur entreprenait ses études, fécondes entre toutes, sur les fermentations, travaux dont les conséquences, incalculables pour nous, promettent des développements encore plus prodigieux pour l'humanité de demain. Ce fut une belle époque de luttes et d'émulation parmi les nations scientifiques et la nôtre y tint une place d'honneur. Cette phrase que Wurtz, en pleine ivresse de bataille, écrivait au fronton de son dictionnaire ; « La chimie est une science française » ne fut peut-être jamais plus vraie qu'en ce temps-là. Affront à la science, a-t-on reproché à Wurtz : la science plane au-dessus des frontières et ne connaît pas de patrie. « A nous », écrivait le Dr Quesneville à la première page de sa *Revue*, en 1840, « à nous, tous ceux qui rêvent dans l'avenir une seule nation, une seule lumière qui l'eclaire... »

En attendant la réalisation de ce rêve d'universelle fraternité, disons avec Pasteur : « Oui, la science n'a pas de patrie, mais le savant doit en avoir une. »

Donc il y avait place pour de nouvelles publications de science pure et appliquée. A ses nouveaux confrères, le Dr Quesneville souhaitait la bienvenue, puis, comparant leur programme au sien, il se fortifiait dans l'opinion que sa voie était la bonne et... il augmentait le nombre de ses abonnés.

En annonçant l'apparition du *Répertoire de Chimie pure et appliquée* de Wurtz et Bareswill, publié sous le patronage de la Société chimique de Paris, le Dr Quesneville écrivait : « Bien que ce recueil ait l'air de vouloir faire concurrence à celui que nous

« avons fondé, il y a deux ans, nous pensons qu'il nous sera plutôt utile que nuisible. « Nous y trouvons d'abord de savants résumés de chimie, comme M. Gerhardt les faisait « autrefois dans notre *Revue Scientifique*, et nous croyons devoir avertir M. Wurtz que « nous lui emprunterons souvent cette riche moisson. Quant à la partie industrielle, rédigée « par M. Bareswill, nous ne demanderons pas à ce dernier de lui emprunter ses ré- « sumés et ses considérations pratiques, mais de nous envoyer les *mémoires originaux*, « puisqu'il ne doit, dit sa préface, admettre aucun mémoire *in extenso*. Or, ces mémoires « que M. Bareswill *doit* refuser, nous les lui demanderons avec instance, *s'il en reçoit* ; « notre but, en prenant le format in-4° ayant été surtout de publier des mémoires origi- « naux, des monographies, des thèses et des dissertations et de donner *avant tout, ce qui « nous paraît préférable en industrie, les expériences de l'auteur et ses propres consi- « dérations.* »

Les collaborateurs défaillants ou disparus se remplaçaient. Radau traitait les questions de physique ; Naquet suivait les progrès de la théorie atomique et de la notation des types : il les précédait quelquefois. Kuhlmann rendait compte des développements de la grande industrie chimique ; P. Kienlen, Gall, Becchi, et combien d'autres lui ont succédé. Les premières revues des colorants du Goudron et des progrès en teinture et impression sont de Kopp, de Bolley ; les mêmes rubriques ont été traitées plus tard par Pabst, Girard, Reverdin, Noelting, G. Suais, Ehrmann, M. Prud'homme, Gassmann, Wahl, Jandrier. — Millon, Naudin ont parlé de parfums. Ch. Lauth, directeur de Sèvres, de la céramique ; après lui A. Granger, de Sèvres également. Les Comptes rendus d'expositions sont signés par Stas, Kopp, Wurtz, A. W. von Hofmann, P. Kienlen. Les revues photographiques par A. Granger, A. et L. Lumière et Seyewetz. Les études sur les industries diverses par P. Petit, Léo Vignon, Campredon, Arnaudon, Meunier ; les engrais par G. Ville, Joulie, la physiologie et la biologie par J. Effront, A. Bach, etc.

Le *Moniteur Scientifique*, seul ou le premier en France, a fait connaître les mémorables études de Mendélejeff sur la classification des éléments, de Brodie, nouvelle notation des équilibres et réactions chimiques, de Kekulé sur la formule hexagonale de la benzine, de J.-A. Groshans, développemements de la loi d'Avogrado, de E. Fischer, études sur les sucres, sur le groupe de la purine, et nombre d'autres aussi importantes.

Dès ses premiers numéros, le *Moniteur* a consacré quelques pages à l'énumération des brevets français intéressant les arts chimiques et à la description des plus importants d'entre eux. En 1877, lors de la création du *Patentamt* de l'empire allemand, l'auteur de cette notice a ouvert la rubrique des brevets étrangers, allemands, anglais, américains, continuée depuis par Wahl et Bach, tandis que Thabuis analysait les brevets français. Rubriques envahissantes, s'il en fut car, bien que résumées à outrance, comprimées à l'extrême, elles sont arrivées à occuper à elles seules jusqu'à un cinquième du volume annuel. Depuis 1892 les brevets paraissent avec pagination à part.

De même, dès le début, le *Journal* a rendu compte des communications, intéressant la chimie, faites à l'Académie des Sciences, à l'Académie de Médecine, à la Société d'encouragement, puis, un peu plus tard, à la Société Industrielle de Mulhouse et à celle de Rouen.

A l'occasion de chaque exposition ont été publiées d'excellentes études des progrès réalisés dans les principales industries par les nations exposantes. Quelques-unes de ces études sont restées des documents de premier ordre, entre autres celles de E. Kopp sur l'Exposition de Vienne en 1874, de Stas sur l'Exposition de 1867 — de A. W. Hofmann sur les expositions de Londres en 1864, de Vienne, etc. Il en a été de même pour les Congrès scientifiques les plus importants.

Au reste un coup d'œil jeté sur le résumé qu'on lira plus loin montre la richesse des matériaux accumulés dans les cinquante volumes du *Moniteur Scientifique*. Ce n'est pas une table des matières que nous avons essayé d'établir : un volume entier, mille pages n'y eussent point suffi. C'est un relevé analytique et chronologique des principaux mémoires, des études les plus importantes, les plus utiles en industrie, suivant la définition du Dr Quesneville, de celles qui rapportent avant tout, *les expériences de l'auteur et ses propres considérations*. Bien entendu, nous n'avons guère retenu que des mémoires publiés en originaux dans le *Moniteur Scientifique*, ou les traductions intégrales d'importants travaux étrangers qu'il serait impossible de trouver en langue française dans d'autres recueils.

Pas une des questions, grandes ou menues, qui ont agité la science pendant le demi-siècle écoulé, n'a manqué d'avoir son écho dans ce journal. Même quelquefois il a dû oublier qu'il était le *Moniteur du Chimiste et du Manufacturier*. Qu'une découverte sensationnelle surgisse à l'horizon dans un ordre de faits en apparence étranger aux laboratoires scientifiques ou manufacturiers, qu'un événement considérable se produise en astronomie, en médecine, en chirurgie, voire même en politique (cela s'est vu en 1870-1871) soyons sûrs que le *Moniteur* notera la découverte, qu'il suivra l'événement, qu'il traduira, avec une émotion que le lecteur ressent aujourd'hui, les angoisses de la patrie pendant l'année terrible. Le *Moniteur Scientifique* n'a pas cessé de paraître durant cette période. Son numéro du 1er octobre 1870 reproduit la protestation de l'Institut de France contre le bombardement imminent de Paris. Celui du 15 octobre porte, au-dessus de son titre, la belle devise républicaine d'autrefois : *Liberté*, *Egalité*, *Fraternité*. — L'Académie discute la question de l'alimentation dans une ville en état de siège. Le Dr Verneuil et le Dr Fleury parlent des soins à donner aux blessés dans les ambulances de rempart ; enfin une grande partie du fascicule est consacrée à la discussion... *sur le vinage* qui s'était terminée le 2 août précédent à l'Académie de Médecine. Les séances de l'Académie, durant novembre et décembre, sont remplies de communications sur la poudre et les matières explosibles, sur des projectiles à ailettes « devant donner au tir des canons rayés une précision et une justesse auxquelles on n'est pas encore arrivé ». L'aérostation occupe une bonne partie des séances. Il ne faut pas oublier qu'au milieu des préoccupations de l'heure, l'Académie a cependant décidé d'envoyer un de ses membres pour observer l'éclipse de soleil, totale pour une partie de l'Algérie, qui aura lieu le 20 décembre. « M. Janssen désigné pour cette mission est parti de Paris, vendredi à cinq heures du matin, par un ballon spécial, le *Volta*, que l'administration a « bien voulu mettre entièrement à sa disposition. Cet appareil n'emportait que le savant, « les instruments de la science, et le marin chargé de la manœuvre. » Dans la même séance, A. Riche annonce à l'Académie qu'il s'est ouvert trois usines pour la fabrication de la gélatine alimentaire au moyen des os de bœuf, de mouton et de cheval. D'autres communications traitent de l'épuration des suifs du commerce et de leur transformation en graisse comestible. Avec cette gélatine et cette graisse, on va fabriquer du lait, *le lait obsidional* (Dubrunfaut **1871**, p. 82). La question de l'alimentation occupe à tel point les esprits, que l'Académie enregistre jusqu'à des recettes culinaires. Le 29 janvier, Paris capitule.

Je ne puis allonger cette disgression ; mais que ceux de mes lecteurs qui auraient à leur disposition le N° de mars 1871, y cherchent un article bien oublié de L. Pasteur, intitulé « Pourquoi la France n'a pas trouvé d'hommes supérieurs au moment du péril ». Je puis leur assurer qu'ils n'auront pas perdu leur temps.

Le *Moniteur* s'occupe même quelquefois de questions extra-scientifiques. En 1865-1866, nous trouvons toute une série de « chroniques du merveilleux » de Jean l'Ermite, études sur les hallucinations, la télépathie, le somnambulisme. Le Dr Quesneville estime qu'il faut tout examiner, tout connaître. Il sait qu'il y a, comme le dit Shakespeare, bien plus de choses sur la terre et sous les cieux que n'en saurait concevoir notre philosophie. « L'homme est sujet à l'erreur et nos yeux peuvent nous tromper, » écrit-il, après avoir assisté chez le Dr Frapart à des expériences de somnambulisme (*Revue Scientifique*, **1841**, p. 436) « que d'autres viennent donc observer avec nous et qu'ils y mettent la « bonne foi qui est nécessaire en toutes choses. Mais qu'on ne se hâte pas de renier comme « impossible un phénomène qu'on ne peut expliquer, car ce serait le comble de l'or- « gueil ».

Cependant ces chroniques, dues à un esprit observateur, avisé et familier avec la méthode scientifique, s'interrompent bientôt. Elles sortent trop du cadre et du programme du *Moniteur Scientifique.*

Mais que survienne à l'Académie une discussion sur l'homme-singe, que son ami et ancien collaborateur, l'abbé Moigno essaie de mettre d'accord la science et la foi (1). Le Dr Quesneville n'y tient plus : il incursionne jusque dans le domaine de la théologie. Qu'un professeur déjà bien nanti courre après de nouvelles places et de nouveaux traitements, çà, c'est de la *science appliquée*. Cela regarde le *Moniteur.* Les discussions entre Académiciens, les querelles éternisées parce qu'il ne faut pas avoir tort pour la galerie, parce qu'il manque souvent *la bonne foi si nécessaire en toutes choses*, les compétitions pour les fauteuils à l'Institut, voilà de belles occasions de rire. Le *Moniteur* raconte cela avec son grain de sel. Il faut bien se distraire de temps à autre de ses occupations ordinaires. Parmi ces épisodes extra-scientifiques qui amusèrent en leur temps les lecteurs du *Moniteur*, je n'en connais guère de plus drolatique que la mésaventure advenue à un mathématicien connu, membre de l'Institut, Michel Chasles, auquel un faussaire vendit pour cent mille francs de lettres fabriquées par lui et signées de Pascal, de Newton, de Louis XIV, de Jeanne d'Arc et de Vercingétorix ! D'aucuns parmi ces documents ne tendaient à rien moins qu'à dépouiller Newton de la gloire d'avoir formulé la loi de la Gravitation Universelle pour en attribuer la première idée à Pascal. Par un juste retour, nous venons de voir, l'histoire est d'hier, un critique dénier à Pascal l'expérience du baromètre au sommet du Puy-de-Dôme et le traiter de faussaire. Tout arrive.

Quels fruits ont produit l'immense besogne, la continuité d'effort représentés par un demi-siècle de publication du *Moniteur Scientifique ?* Chiffrée en monnaie courante, au point de vue de l'éditeur, rappelons, sans honte, que l'entreprise est peu lucrative et ne vaut pas la plus modeste spécialité pharmaceutique. A la jauge étroite de l'intérêt personnel, c'est œuvre plutôt médiocre que le Dr A. Quesneville et son fils ont poursuivie pendant cinquante ans.

Quant aux dédommagements honorifiques qu'ils eussent été en droit d'en attendre, rappelons seulement que le Dr A. Quesneville est mort à 80 ans, sans avoir jamais sollicité le moindre emploi, sans être titulaire de la moindre décoration. Pour en obtenir, il eût fallu en demander. C'est à quoi le Dr A. Quesneville ne sût jamais se résoudre, même ayant des amis au pouvoir.

Mais combien leur œuvre apparaît magnifique et riche en conséquences lointaines, si nous l'envisageons au point de vue de l'intérêt général. N'est-ce point celle du semeur,

---

(1) L'abbé Moigno. — *Les Splendeurs de la foi.*

glanant des fruits dans tous les centres industriels du monde, dans les laboratoires les plus productifs pour, de là, les répandre et en enrichir le domaine national ? N'est-ce pas à l'incessant échange d'idées entre savants, à la rapidité des communications entre travailleurs que nous devons le prodigieux et incessant développement de nos arts, de notre industrie ? Eh bien, disons-le sans honte aussi, aucun journal en France, n'a réalisé un véhicule d'idées, un transmetteur de progrès plus complet, aussi bien informé et aussi rapide que le *Moniteur Scientifique*. En veut-on des témoignages ? En annonçant à la Société Chimique de Berlin la mort du Dr A. Quesneville, le grand savant pratique que fut A. W. von Hofmann dit ceci : « C'est avec un vif intérêt que nous avons « toujours salué, le premier de chaque mois, l'apparition de ces grands cahiers bleus « du *Moniteur*, qui nous arrivaient avec une ponctualité admirable pour nous ap- « porter les renseignements précieux sur toutes les nouveautés qui se produisaient « dans le domaine de la science française. Nous y trouvions non seulement les [Comptes « rendus des travaux à l'Institut, mais encore de nombreuses notices d'un caractère tech- « nique. Rien d'aussi complet et varié ne se rencontrait dans aucun autre journal scienti- « fique français ».

P. Schutzenberger estimait : « Le *Moniteur Scientifique* du Dr Quesneville a rendu, « durant cette longue période, de très grands services à l'industrie chimique ».

« Il représente en France la seule publication périodique dans laquelle les questions « scientifiques et particulièrement celles qui intéressent les fabricants sont traitées avec « développement et avec suite... etc. »

Rappellerons-nous les lettres élogieuses d'un grand nombre d'abonnés demandant à la même époque que le *Moniteur*, menacé de disparaître avec son fondateur, continuât sa carrière ?

Ce qu'était le *Moniteur* en 1890, il s'est efforcé de le rester depuis ; les éloges qu'on lui adressait alors, il les mérite toujours. Il n'a jamais été plus exactement tenu au courant, plus régulier, plus complet et plus varié qu'il ne l'est aujourd'hui. Il n'a jamais réuni un ensemble de collaborateurs plus qualifiés pour traiter avec compétence les questions industrielles dont il doit compte à ses lecteurs. Libre il est resté de toute attache officielle ou financière ; c'est la garantie de son indépendance qui lui permet, en toutes circonstances, de dire ce qu'il pense, ce qu'il croit être la vérité, fut-ce sur des points d'histoire scientifique, faussés par les plus influents de nos Académiciens.

Qu'il vive donc, qu'il continue à remplir son rôle d'avertisseur, de *Moniteur Scientifique* ; qu'il continue à être pour ses lecteurs l'ami dont on reçoit toujours la visite avec plaisir. Qu'il parte pour son quinzième lustre.

Résumé Analytique d'une Table des Matières

CONTENUES DANS LES

CINQUANTE PREMIÈRES ANNÉES DU "MONITEUR SCIENTIFIQUE"

Une table des matières double, par sujets et noms d'auteurs des 50 tomes du *Moniteur Scientifique*, est une besogne devant laquelle nous avons reculé. Son utilité d'ailleurs n'eut pas compensé l'aridité de la tâche et les difficultés matérielles d'exécution. C'est un court résumé de cette table générale que nous imprimons ci-dessous. Il est divisé en catégories correspondant à peu près aux rubriques sous lesquelles paraissent les brevets de nos revues mensuelles et qui comprennent l'ensemble des branches de la science, en particulier de la chimie et de ses applications techniques traitées dans ce journal.

Voici ces catégories :

I. *Astronomie, Physique, Physico-Chimie, Géologie, Minéralogie, Météorologie.*
II. *Théories chimiques, Classifications, Appareils de laboratoire, Etudes de chimie minérale.*
III. *Analyse minérale ou organique.*
IV. *Métallurgie, Métaux et Alliages.*
V. *Acides, Alcalis, Sels, Produits divers de la Grande Industrie Chimique, Electrolyse.*
VI. *Céramique, Verres, Émaux, Pierres et Gemmes artificielles, Couleurs minérales, Matériaux de Construction, Chaux, Ciments, Ardoises.*
VII. *Chimie agricole, Engrais, Epuration des Eaux, Traitement et Utilisation de résidus industriels.*
VIII. *Chimie organique pure.*
IX. *Cellulose, Bois, Papiers, Amidon, Sucre, Gommes, Produits alimentaires divers, Fourrages.*
X. *Fermentations, Vins, Alcools, Bières, Vinaigre, Biochimie.*
XI. *Corps gras, Huiles, Savons, Glycérine, Cires.*
XII. *Résines, Gommes-résines, Caoutchouc, Gutta-Percha, Vernis, Colles, Gélatines, Noir d'os*, etc. *Photographie, Photogravure.*
XIII. *Combustibles, Eclairage, Gaz, Goudrons, Cokes, Pétroles, Asphaltes, Allumettes, Poudres, Explosifs, Pyrotechnie.*
XIV. *Couleurs naturelles ou artificielles, Textiles, Blanchiment, Teinture et Apprêts, Tanins, Extraits, Industrie des cuirs.*
XV. *Alcaloïdes naturels, Produits de Synthèses organiques, Médicaments, Antiseptiques, Essences, Parfums naturels et artificiels, Médecine, Pharmacie, Toxicologie, Urologie, Hygiène.*
XVI. *Académies et Sociétés savantes, Variétés scientifiques, Droit industriel, Brevets.*
XVII. *Biographies, Nécrologies, Notices historiques, Bibliographie.*

Cette répartition rapproche certains titres sympathiques sans aucune prétention à une classification raisonnée pour ainsi dire impossible sur pareils sujets. Je me suis fort diverti autrefois de l'inadvertance du bibliothécaire d'une de nos grandes écoles qui, dans son catalogue général,

publié par l'imprimerie nationale, a rangé l'ouvrage de Chevreul sur « les tables tournantes » dans la classe des *Arts du bâtiment*, sous titre : *menuiserie*,

Après m'être essayé à semblable besogne, j'ai conscience d'avoir commis des erreurs du même ordre.

Bien des sujets figureraient sous d'autres titres aussi logiquement que sous celui que j'ai choisi. D'aucuns pourraient même figurer sous plusieurs titres : Ainsi telle étude sur les engrais mériterait d'être mentionnée au chapitre de l'analyse chimique. Nombre de *Revues* étrangères traitent à la fois de questions d'analyse, de chimie minérale et organique, de métallurgie, etc. Lorsqu'elles n'intéressent pas plus particulièrement l'un de ces sujets, j'en fais mention sous la rubrique II, par une simple indication de numéro de page. De même pour toutes les *Revues* qui ne représentent qu'un résumé de travaux français ou étrangers sur les matières indiquées en tête du chapitre.

En général, pour tout travail publié en original et toute traduction intégrale, j'ai cité le nom de l'auteur. Pour certaines *revues*, assimilables cependant à des travaux originaux et personnels, je n'ai pas à chaque fois mentionné l'auteur, en raison de sa collaboration permanente au Journal. Tel est le cas de nombreuses *Revues des matières colorantes nouvelles* ou des *Applications de ces matières colorantes à la teinture*, les *Revues de Photographie*, *de l'Industrie des parfums*, *Revues de Céramique* et d'autres.

Notre table ne fait *aucune mention*, sauf cas tout à fait exceptionnels, des milliers de brevets, résumés à leur date dans le *Moniteur*, non plus que des travaux de chimie extraits des *Comptes Rendus de l'Académie*, des *Bulletins de la Société chimique*, *Société d'encouragement*, *Sociétés industrielles de Mulhouse*, *Rouen*, *Manchester*, ou signalés dans nos correspondances étrangères.

Telles sont les principales lacunes intentionnelles de ce travail. Quant aux autres je ne puis que m'en excuser. En dépit de ses défauts, ce résumé remplira son but s'il donne une juste idée de l'abondance et de la variété des sujets exposés, des Sciences dont le *Moniteur* a suivi le développement, des applications industrielles dont il a noté les progrès, quelquefois depuis leur origine — enfin s'il facilite les recherches à travers cette riche encyclopédie.

I. — Astronomie, Physique, Physico-chimie, Géologie, Météorologie, Minéralogie.

Bien que sortant quelque peu du cadre du *Moniteur*, l'astronomie a été suivie dans ses progrès par des *Revues* très détaillées, œuvres d'un spécialiste, R. Radau qui, pendant de longues années, fut chargé des comptes rendus des Sciences mathématiques et physiques. Le même auteur a donné à notre recueil son travail sur les erreurs personnelles d'observation, et quelques autres études pleines d'intérêt et de considérations originales.

Un journal consacré à la chimie devait faire une place importante à la physique. C'est aux physiciens que s'est imposée tout d'abord la nécessité de l'hypothèse moléculaire qui, développée par les chimistes, a conduit à la théorie atomique. A son tour la chimie, *résidu de la physique*, au sens d'Aug. Comte, a fourni d'intéressants aperçus et signalé aux physiciens des champs nouveaux d'exploration, donnant avec Pasteur (hémiédrie) plus tard avec Le Bel et Vant'Hoff (stéréochimie) la clef des phénomènes de rotation de la lumière qui avaient si fort intrigué les savants, introduisant, avec Deville, la notion de dissociation, de lois d'équilibre qui jouent un rôle immense dans la nature ; montrant des relations simples entre des phénomènes en apparence étrangers les uns aux autres, points de congélation et d'ébullition, tensions de vapeur, conductibilité électrique des solutions salines, etc. (Raoult, Vant'Hoff, Arrhénius).

Les terrains d'études de la chimie et de la physique se touchent par tant de points que leurs plans d'horizon finissent par se confondre. Les barrières factices établies entre elles, pour des commodités d'enseignement, sont percées de toutes parts et l'époque n'est pas lointaine où phy-

sique et chimie ne formeront qu'un corps de doctrines, qu'une science : l'étude des propriétés de la matière inanimée.

Une science particulière la biochimie relie déjà la chimie, aux connaissances que nous avons des phénomènes de la vie. Il n'est pas chimérique d'espérer que le xxe siècle verra se réaliser entre la biologie et la chimie, une fusion analogue à celle à laquelle nous assistons entre la physique et la chimie.

La géologie, la météorologie, la minéralogie ont fourni matière à d'innombrables communications à l'Académie qu'on trouvera dans la partie du volume consacrée aux Comptes rendus de ce corps savant. Chaque fois qu'un ensemble de recherches a permis de constituer un chapitre nouveau de ces sciences ou d'ajouter des développements originaux à nos connaissances classiques d'un phénomène, le *Moniteur* a publié d'importants résumés sur la question.

1858. Revues d'astronomie et de physique, *Saigey*, 497-564-633. — Les accumulateurs, *Planté*, 660. — **1861.** Lumière électrique, 112. — La spectroscopie, *Radau*, 457-489-513. — **1862.** Revues de physique, *Radau*, 220-371. — Le tube de *Plücker*, 261. — Théorie mécanique de la chaleur, 300. — Spectres des étoiles, 438-525. — La chambre claire, 488. — La force de la pesanteur, *Tyndall*, 594. — La capillarité, 765. — **1863.** Spectres des étoiles et revues d'astronomie, 187-292-704-849. — Elasticité des métaux, 228. — Dissociation de l'acide carbonique, *Deville*, 354. — Revue de physique, 578. — Représentation des spectres métalliques, 619. — Diffusion des gaz, *Mateucci*, 662 — Prévision du temps, 834. — Théorie des tremblements de terre, 855. — **1864.** Ebullition des métaux, *Deville* et *Becquerel*, 1. — Emploi du télégraphe pour la transmission des prévisions météorologiques, 11. — Théorie des héliostats, 33. — Revue d'astronomie, 67-152-197-257. — Prévision des cyclones, 114. — Les météorites, 116-179. — Formules barométriques, 337. — Diffusion moléculaire appliquée à l'analyse, *Th. Graham*, 346-436-489-590. — L'astronomie, leçons de *Leverrier*, 362-608-1105. — Les plaques vibrantes, *Radau*, 464-540. — Longueurs d'onde des raies du spectre ; force expansive de l'eau, etc., 667-736-929. — La dialyse, *Graham*, 829. — Dissociation de l'oxyde de carbone, *Deville*, 1145. — **1865.** Ecoulement des liquides par des ajutages capillaires, *Graham*, 49. — Dissociation du sel ammoniac, *Deville*, 76. — Dissolutions solides, 149. — La force cristallogénique, *Kuhlmann*, 165. — Base scientifique de la musique, *Helmholtz*, 193. — Mouvements moléculaires des gaz, *Graham*, 241. — Revues de physique et astronomie, état sphéroïdal des corps solides, *Radau*, 353-421-457-619-674-789-817. — Les erreurs personnelles, 1024. — La dissociation, 499. — Solutions sursaturées, *Gernez*, 1098. — **1866.** Erreurs personnelles, *Radau*, 97-155-207-315-425. — Changements des couleurs à la flamme de la soude, *Nicklès* et *Chevreul*, 127. — Applications électriques à la chimie, rapport de *Dumas*, 310. — Phénomènes chimiques des volcans, *Fouquet*, 322. — Nouvelles îles volcaniques et les éruptions antiques d'après *Strabon*, 491. — Revues de physique et d'astronomie, 721-787-818. — Dépressions et exhaussements du sol, *Hebert*, 865. — Photochimie de *Bunsen*, 870. — Dialyse des gaz, *Graham*, 939. — Revue de géologie, *Mène*, 1014.

*
* *

1867. Revue d'astronomie, *Radau*, 14-18-80-799-1048. — Dégagement des gaz de leur solution sursaturée, *Gernez*, 27. — Revue d'astronomie. *Saigey* (étoiles filantes), 76-119 (climatologie de la lumière), 121-273 (étoiles filantes), 192-241-335-438. — Revue géologique, *Mène*, 127-196-235. — Erreurs personnelles. *Radau*, 416. — Physique à l'exposition, 560. — L'électricité du globe, *de La Rive*, 599. — Photomètre pour mesurer la transparence de l'air *de La Rive*, 602. — Appareils météorologiques à l'Exposition, *Radau*, 641-704-761-881. — Les intervalles musicaux, *Radau*, 647. — L'affinité capillaire, *Jullien*, 1065. — **1868.** Bouées électriques, *Duchemin*, 43. — Vitesse de la volonté, *Radau*, 88. — Revue de physique et d'astronomie, *Radau*, 136-288-466-499-545-605-673-980-1145. — Calorimétrie de la pile, *Favre*, 193. — Expériences de Regnault sur la vitesse du son (*Radau*), 202. — Photométrie, *Lissagaray*, 299. — Piles secondaires, *Planté*, 661. — La géographie en Afrique, *Radau*, 817 à 833. — Salure de l'eau de mer, 844. — L'affinité, *Dumas*, 945. — Tremblements de terre en 1868-1020. — Lumière monochromatique au théâtre, 1055. — Viscosité superficielle des liquides, *Plateau*, 1128. — **1869.** Revues de physique et astronomie, 11-320-373-433-753-801-902-1043-1063-1113. — Age probable de la période glaciaire, 20. — Magnétisme des combinaisons chimiques, *Wiedemann*, 25. — Formation des corps célestes, *Zeuner*, 513. — Etat moléculaire des corps, 525. — Le grand aimant de la Sorbonne, 683. — Refroidissement du soleil, *H. Lecocq*, 705. —

Chaleur développée par les courants interrompus, *Germain* et *Roger*, 721. — La visibilité du spectre pour les animaux, *Paul Bert*, 827. — Partage d'un corps entre deux dissolutions, *Berthelot*, 830. — Pose du cable transatlantique français, 837. — La commission du mètre, 889. — Phosphorescence de la mer, 1092. — Phénomènes physiques de la vie, 1119. — **1870.** Axiomes de géométrie, *Helmholtz*, 257. — Revues de physique et d'astronomie, *Radau*, 262-388 (les voyelles de *Helmholtz*), 501-513-760-956. — Tremblements de terre à Nice, 290. — Le mouvement de rotation des planètes d'après Flammarion, *G. Quesneville*, 417. — La contre-vapeur, 475. — Source de gaz des marais à Saint-Barthélemy (Isère), 550. — La loi de Mariotte sous les hautes pressions, *Cailletet*, 586. — Influence des détonations sur la précipitation des nuages, 624. — Le climat des Vosges, *Ch. Grad*, 669. — Le point critique, *Th. Andrews*, 827. — **1871.** La géologie des météorites, *Stanislas Meunier*, 97 à 119. — Revues de physique et d'astronomie, 131-353-422-489-643-743-862. — Notes de physique, *Saigey*, 253. — Discussion sur la météorologie, *Deville* et *Delaunay*, 263. — Les intervalles musicaux de Pythagore, 579. — Le déterminisme dans les phénomènes de la vie, *F. Papillon*, 761. — **1872.** Radiation solaire, 81. — Relations entre la densité des solutions et la hauteur capillaire, 147. — Lois générales des orages, *Vaillant*, 336. — **1873.** Densité de vapeur du perchlorure de phosphore, *Wurtz*, 344. — Spectres de phosphorescence, *H. Morton*, 353. — La boussole, *Duchemin*, 508. — Spectres de fluorescence de l'uranium, *H. Morton* et *Carrington Bolton*, 963. — La chimie astronomique, *Janssen*, 1111. — **1874.** Action de l'électricité sur les gaz, *Brodie*, 7-147. — Spectres de fluorescence de l'urane (*suite*), 24-305. — Théorie des trombes, 74. — Le passage de Vénus du 9 décembre 1874, *Radau*, 474. — La chimie céleste, *N. Lockyer*, 705. — Formation des nitrières au Pérou, *A. Guyard*, 718. — **1875.** Attractions et répulsions produites par le rayonnement, *Crookes*, 552. — Le radiomètre, 649. — Grand télescope, 1096. — **1876.** Constantes d'aberration, 52. — Revues de physique et d'astronomie, 323-643-979. — Le radioscope, 633-1083. — Le mercure dans les Cévennes, *Lemeyrie*, 851.

*
* *

1877. Nouvelle pile, *Leclanché*, 331.— Revue de physique, 521-563-980-1057-1184-1304. — Le borax en Californie, 540. — Recherches sur les sulfures naturels, *Stanislas Meunier*, 548. — Sur les densités de vapeur anormales, *Troost* et *Deville*, 552. — La bougie électrique, *Jablochskoff*, 555.— Densités de vapeur anormales, *Wurtz*, 600-659-734.— La mer intérieure du commandant Roudaire, 678-852.— Correction de température dans la lecture des aréomètres, *Casamajor*, 862. **1878.** — Méthode nouvelle pour déterminer les densités de vapeur, *V. Meyer*, 7. — Liquéfaction des gaz réputés permanents, *Cailletet*, 114. — Liquéfaction de l'oxygène, *Pictet*, 126-131-243. — Mouvements du camphre à la surface de l'eau, *Casamajor*, 358. — Le phonographe, 460. — Gisements nouvellement trouvés de minéraux divers, rapport Hofmann, 1095. — **1879.** Pouvoirs rotatoires de substances liquides et de substances dissoutes, 57. — Le microphone pour l'auscultation du sous-sol, 139. — Dissociation de l'hydrate de chloral, *Wurtz*, 300. — Influence du mouvement sur la hauteur du son, *G. Quesneville*, 562. — Variation du pouvoir rotatoire avec la température, 647. — **1880.** Les grands froids polaires, 123. — Comment Deville explique la diffusion, 144. — Chaleurs spécifiques à volume constant, *G. Quesneville*, 243 à 275. — La matière radiante, *Crookes*, 285. — Point de congélation des liqueurs alcooliques, *Raoult*, 563. — Tracé géologique du canal de Panama, *Schiffmann*, 1043 à 1073. — Chaleurs de combustion et de formation de composés organiques; étude sur les chiffres de Berthelot, *G. Quesneville*, 1155. — **1881.** Production du son par la lumière, *Gr. Bell*, 97. — **1882.** Courants photo-électriques, *P. Laur*, 44. — Diffusion des solides dans les solides, *Colson*, 114. — **1884.** L'éruption du Krakatoa, 81. — Gisements de borocalcite au Chili, *F. Welling*, 524. — **1885.** Tremblements de terre et éruptions de l'Amérique Centrale, *de Montessus*, 759. — **1886.** Progrès de la chimie et de la minéralogie, *Friedel*, 1066.

*
* *

1887. Le borax californien, *A. Rabotton*, 129. — Pouvoir rotatoire du quartz pour les diverses longueurs d'ondes, *G. Quesneville*, 441. — Etude de la polarisation rotatoire, *G. Quesneville*, 695-1187. — **1888.** Etude sur la polarisation rotatoire, *G. Quesneville*, 225-1074. — Le soufre natif en Nouvelle-Zélande, *E. Mac Ivor*, 312. — Un antimoniure de cuivre naturel, 824. — Le sélénium dans le fer météorique, *Warren*, 1081. — La double réfraction, *G. Quesneville*, 1283 — **1889.** Météorites et étoiles filantes, 107. — La double réfraction du quartz, *G. Quesneville*, 765-1435. — Le nitrate de soude au Chili, 1057. — **1890.** Le manganèse au Chili, 54. — Un lac de borax en Californie, 93. — Nouveaux sels alcalins naturels au Chili, 256. — **1893.** La tétraréfringence du quartz, *G. Quesneville*, 521. — La soude naturelle, *Lunge*, 793. — **1896.** Les rayons X, *Raveau*, 161.

*
* *

1898. Constitution et formation des bauxites, *L. Bourjerel*, 21. — **1899.** Recherches sur les réseaux, *G. Quesneville*, 916. — **1900.** La formation du graphite, *Acheson*, 253. — Farine fossile de Santa Fiora, *de Negri*, 433. — Nouvelle dioptrique des rayons visuels, *G. Quesneville*, 573. — Vitesse de mise en équilibre des thermomètres, *Auzenat*, 753. — **1901.** Loi de la compressibilité des liquides, *O. Turmlirz*, 268. — Théorie nouvelle de la dispersion, *G. Quesneville*, 525. — **1902.** Théorie nouvelle de la loupe, *G. Quesneville*, 228. — La lunette de Galilée, *G. Quesneville*, 469.— Théorie nouvelle de la polarisation rotatoire, *G. Quesneville*, 881. — **1903.** Les forces électromotrices de neutralisation, *H. Danneel*, 304. — La théorie électro-magnétique de la lumière, *G. Quesneville*, 850. — **1904.** Sur la théorie élastique de la lumière, *G. Quesneville*, 299.— Transformation de l'énergie thermochimique en énergie voltaïque, *D. Tommasi*, 422. — **1905.** Spectres des émanations du radium, *Ramsay* et *Collie*, 381. — Comparaison de méthodes calorimétriques, *J. Thomsen*, 561. — **1906.** Méthodes expérimentales calorimétriques, *J. Thomsen*, 81-161-163-537. — Chaleur de combustion des corps organiques volatils, *J. Thomsen*, 431. — Point d'ébullition d'alcools secondaires et tertiaires, *Hinrichs*, 664,

II. — Théories chimiques. Classifications, appareils de laboratoire. Etudes de chimie minérale.

Le *Moniteur Scientifique* a eu la bonne fortune d'avoir comme collaborateur, presque depuis l'origine et jusqu'à ce jour, un maître particulièrement compétent en fait de théories. Naquet, que la politique a, malheureusement disait Würtz, enlevé à la chimie, a contribué pour sa part à l'édification des doctrines modernes sur la structure des corps. On lui doit le premier ouvrage d'enseignement, exposant ces doctrines à peu près sous la forme qu'elles ont conservée aujourd'hui. A chaque contestation s'élevant à leur sujet, à chaque levée de boucliers des irréductibles adversaires de la théorie atomique, comme aussi à toute victoire, à toute extension consacrant son utilité et sa fécondité, nous avons dû quelques pages de belle discussion, modèles de clarté et de logique, de l'ancien agrégé de la faculté de médecine de Paris, du chimiste théoricien, auquel la politique n'a jamais voilé les purs horizons de la science.

Nous avons signalé déjà que notre Journal, seul en langue française, a publié le travail original de Mendeléjeff, revu et corrigé par l'auteur. Plusieurs autres travaux de premier ordre, concernant les théories chimiques, sont dans le même cas. Beaucoup seraient ignorés dans notre langue sans la publication du *Moniteur*, réparant ainsi une lacune de notre presse *Scientifique officielle*. Faute de place dans les Comptes rendus de l'Académie ou de communion d'idée avec les rédacteurs des *Annales de Physique et de Chimie*, un savant étranger, fut-il Crookes, Fischer, Herz ou Mendelejeff ne peut faire connaître en France « dans le langage classique de la philosophie chimique (1), son œuvre intégrale, sa pensée profonde. Aucun résumé ne peut rendre l'exacte portée d'une semblable spéculation, d'une conception théorique transcendante.

Sous ce même titre nous avons groupé les études de chimie minérale pure, traitant de composés minéraux sans lien apparent avec l'industrie. On trouvera sous la rubrique des *produits de la grande Industrie chimique* les travaux de chimie minérale intéressant plus particulièrement les applications techniques. La division est ténue et fort arbitraire, nous en convenons ; mais elle nous a paru préférable à la mise en tas des travaux sur les poids atomiques par exemple avec les études sur les chambres de plomb.

Ici également se trouvent les traces de quelques éléments morts-nés, corps simples imaginaires, spectres auxquels on a cru pendant quelques matins et qu'un examen plus attentif a identifiés avec des éléments connus : l'Ouralium, le Davyum, le Masrium pour ne citer que ceux qui me reviennent à la mémoire ; mais ils ont été, notre liste le montrera, assez nombreux durant ces cinquante ans.

---

(1) Mendelejeff. — *Moniteur Scientifique*, **1879**, p. 691.

1858. Equivalents des corps simples, *Dumas*, 720. — Epuration du graphite, rapport, *Wurtz*, 806. — **1859-1860.** La simplicité des métaux et des gaz, *Desprez*, 1. — Classification des éléments, *Baudrimont*, 171-586. — Action comparée du mercure sur le soufre cristallisable et le soufre insoluble, 217. — Alliages de strontium, calcium et baryum, 219. — Le platine et les métaux qui l'accompagnent, *Deville et Debray*, 221-465-1073. — L'acide phosphomolybdique, *Sonnenschein*, 346. — Le chrome, *Woehler*, 507. — Le Niobium, *H. Rose*, 513. — Equivalent du fluor, 930. — La notation atomique. Congrès de Chimie, à Carlsruhe, 985. — **1861.** Appareil Carré pour la production de la glace, 45. — Découverte de la spectroscopie et de nouveaux métaux alcalins, *R. Bunsen*, 61. — Les métaux du platine, *Klaus*, 90. — Acide carbonique liquide et solide, 234. — Rapports réciproques des poids atomiques, *Stas*, 273-305-340-393. — La topaze et le zircon, *Deville*, 358. — L'eau oxygénée, *Dumas*, 435. — Application des corps poreux aux réactions chimiques, 449. — Reproduction des sulfures naturels, *Deville*, 486. — *Dumas* conteste les conclusions de *Stas*, 534. — Acide sulfurique monochloré, *Rosenstiehl*, 557. — Reproduction de roches et métaux, *Deville*, 580. — **1862.** Extension du rubidium et du cæsium, *Grandeau*, 23. — Rapport entre les densités gazeuses et les équivalents, *Guichard*, 82. — L'acide perchlorique, *Roscoe*, 183. — Relations mathématiques entre les propriétés physiques et chimiques des corps, *Guichard*, 226. — La vis tellurique de *M. de Chancourtois*, 361. — Le thallium, *Crookes*, 680. — L'eau oxygénée pure, 774. — Le rubidium, *Bunsen*, 782. — **1863.** Le verre soluble, 101. — Le plomb rouge, *Woehler*, 233. — Le cæsium et le rubidium, 261. — Recherches photochimiques, *Bunsen* et *Roscoe*, 281-889-929. — **1864.** Ebullition des métaux, *Deville* et *Becquerel*, 1. — Le corail, 88. — Le cyanogène, *Hofmann*, 201. — Les chromates, *Kopp*, 204-262. — L'indium, 236. — Atomicité des éléments, *Kékulé*, 323. — Discussion *Naquet* et *Kékulé*, 427. — Sels d'urane, *Remelé*, 469. — Sesquisulfure de phosphore, 499. — Leçons de philosophie chimique, *Wurtz*, 543-633-690-739-783-987. — Etudes sur la cristallogénie, *Kuhlmann*, 763. — **1865.** Leçons de philosophie chimique, *Wurtz*, résumées par *Naquet*, 83-126-182. — Histoire de la philosophie chimique, *F. Papillon*, 593. — La force cristallogénique, *Kuhlmann*, 722. — **1866.** L'atomicité des éléments, *Wurtz*, 1. — Objets d'intérêt scientifique, spectroscopes, indium, cæsium, rubidium à l'exposition de Londres, 1862, rapports *Hofmann*, 20. — Oxydes d'antimoine cristallisés, 184. — Revue de chimie théorique et pratique, *Kopp*, 217. — Théorie de l'action chimique, *Maumené*, 316. — L'oxygène et l'ozone, *Frémy*, 345. — Différences entre les bioxydes, *Baudrimont*, 411. — Nouveaux mémoires sur les poids atomiques, *Stas*, 658. — L'hypothèse de Prout, *Naquet*, 772. — Cristallisation du phosphore, *Blondlot*, 833. — L'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, *Naquet*, 862-953. — Les bases de la chimie moderne, théorie atomique, *Ch. Blondeau*, 999. — La théorie atomique, réponse, *A. Naquet*, 1074.

*
* *

1867. Densité de l'acide azotique, *J. Kolle*, 287. Appareil à fractionner, *Warren*, 576. — Actions réciproques de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, 600. — Pouvoir d'oxydation de l'oxygène condensé dans le charbon, 605. — Les bases de la chimie actuelle, *Blondeau*, 845. — Formation des cristaux dans les masses solides, 1017. — **1868.** Production industrielle de l'oxygène, *Mène*, 115. — Bases de la chimie actuelle, *Blondeau*, 141. — Revues de travaux français et étrangers, 184-233-420-443-513-573-668-763-833-897-917-1049-1082. — Progrès chimiques, *Naquet*, 299. — Les fluosels et leurs usages, *Nicklès*, 456. — Occlusion de l'hydrogène, *Graham*, 550. — Production du diamant, *Saix*, 606. — La pourpre de Cassius, 759. — Le vanadium, *H. Roscoe*, 929. — Etat moléculaire des corps, *Persoz*, 961-1010. — Les couleurs de bronze, *Wagner*, 1026. — Etamage, 1105. — **1869.** Mémoires français et étrangers, 2-219-267-338-349-443-496-603-672-696-731. — Etat moléculaire des corps, *Persoz*, 109. — Production du froid, 479. — Nouvelles études de laboratoire, *Kopp*, 677. — L'hydrogénium, *Graham*, 684. — Mines de mercure d'Almaden, 771. — L'acide hydrosulfureux, 784. — Le bromure de potassium, *Bobière* et *Herbelin*, 961. — Utilisation des sources d'acide carbonique naturel, 1101. — **1870.** Mémoires français et étrangers, 53-69-116-169-239-704-711-831. — L'état naissant, *Deville*, 104. — Fabrication des prussiates avec le suint, 120. — Etat moléculaire des corps, *Persoz*, 172. — L'acide azoteux, *Frémy*, 184. — Le borax, *F. Jean*, 188. — Les sels de chrome, *Commaille*, 279. — Les gaz réputés secs, *Dubrunfaut*, 408. — Le phosphore noir, *Blondlot*, 451. — Le diamant noir, 481. — Coagulation des émulsions d'argile, *Deville*, 621. — L'hydrosulfite de soude, 962. — **1871.** Revues des progrès chimiques, *Naquet*, travaux français et étrangers, 134. — Production du froid, 470. — Préparation de l'oxygène, *Baudrimont*, 783. — **1872.** Travaux français et étrangers, 43-352-929. — **1873.** Quelles théories chimiques faut-il enseigner, *Cannizzaro*, 99. — Substitution des métaux à eux-mêmes, 155. — Production industrielle de l'hydrogène, *Giffard*, 158. — Histoire de l'ozone, *Odling*, 319. — Production de l'ozone par cristallisation, 325. — La persistance des éléments,

Deville, 347. — Divers appareils de laboratoire, 1009. — La nature du chlorure de chaux, 1074. — Action de l'eau sur le plomb, 1056. — Diverses qualités et emplois de la mine de plomb et du graphite, 1087. — **1874.** Etudes sur le chlorure de chaux, *Wolters*, 109. — Les azotides, *Berthelot*, 133. — Revues françaises et étrangères, 185-423-743-920. — Chlorure de chaux, *Richlers* et *Junker*, 349-721. Expériences de Cours, *Hofmann*, 643. — Le thallium, *Crookes*, 725. — Appareils de laboratoire, 1020. — **1875.** Dissociation des sels par l'eau, *Ditte*, 71. — Revue des progrès chimiques, *Naquet*, 246-339-405-650-1118. — La monazite, 275. — Constitution du chlorure de chaux, *Wolters*, 294. — Chlorure de chaux, *C. Opl.*, 511. — Le sel marin, Dr *Roux*, 675. — Chlorure de chaux, *Kingzett*, 961. — Tungstène, *F. Jean*, 1055. — **1876.** Purification du Platine, *Deville*, 75. — La découverte du Gallium et la loi de *Mendeléjeff*, 81. — Appareils de laboratoire, 75. — Revue des progrès chimiques, 92-201. — Production du froid, *Hofmann*, 99. — Le brome et l'iode, 122. — Le gallium, 632-1154. — Composés phosphoplatiniques, *G. Quesneville*, 659. — Machine à glace, *Pictet*, 744. — Progrès de l'industrie chimique, carbone, graphite, cryolithe, rapport *Hofmann*, 1025-1108-1223. — Préparation du thallium, *Nietzki*, 1196.

*
* *

1877. Analyse de l'hydrogène occlus par le cuivre, 61. — Progrès chimiques, *Naquet*, 104. — La définition des sels, *F. Belami*, 115. — Equivalents chimiques et poids atomiques, *Marignac*, 920 et *Baudrimont*. 926. — L'oxyde de carbone, ses sources, *Lorin*, 974. — L'hygromètre d'*Alluard*, 1172. — L'acide borique, élément constant des eaux de mer, 1173. — La notation chimique, lettre de Berthelot à Marignac et réponse, 1254. — L'acide sulfurique chauffé, *Maumené*, 1273. — **1878.** Reproduction artificielle du corindon et du rubis par *Frémy* et *Feil*, 106. — L'acide persulfurique, 141. — L'atomicité du soufre, *Nœlting*, 550. — Etats allotropiques de l'hydrogène, *D. Tommasi*, 829. — Etude sur le sous-nitrate de bismuth, *Riche*. 893. — Travaux italiens, 1007. — Travaux étrangers, chimie minérale, 1111-1299. — Calcul des opérations chimiques, *Brodie*, 1187. — L'origine de l'acide carbonique dans l'atmosphère, 1385. — **1879.** Préparation chimique de l'ozone, 104. — Hypothèse d'un acide percarbonique, *Berthelot*, 146. — Notes diverses, 230-460-570-584-1224. — Calcul des opérations chimiques, *Brodie*, 243-355. — Travaux étrangers, *Noelting*, 304-738-1200-1258. — L'hypothèse des éléments, corps composés. *J. N. Lockyer*, 311. — Action de l'acide sulfurique sur le cuivre, discussion de la théorie de Maumené, *S. Pickering*, 588. — Nouvel appareil pour la production de l'ozone, *Albert Leeds*, 655. — La loi périodique des éléments, *Mendeléjeff*, 691. — Sur l'ouralium, *A. Guiard*, 795. — Explication de la force catalytique, *D. Tommasi*, 866. — Un nouveau métal : norvégium, 895. — Sur l'hydrate de chloral, *Wurtz*, 961. — Quelques expériences de cours, *Hofmann*, 1081. — Le scandium et sa place dans la classification de *Mendeléjeff*, 1108. — Les métaux corps composés, *Lockyer*, 1179. — Oxyde complexe de cobalt et de nickel, 1210. — Le fer dyalisé, *Personne*, 1217. — Possibilité de dissocier des métalloïdes, *Raoul Pictet*, 1283. — **1880.** L'hydrure de cuivre, *Berthelot*, 131. — L'hydrate de chloral et l'hydrure de cuivre, réponse de *Wurtz* à *Berthelot* et *Sainte-Claire Deville*, 134-145-314. — Procédés, recettes, notes diverses, 346-476-586-794-922-1038-1142-1261-1336. — La discussion des vapeurs anormales, 429. — Action du permanganate sur le cyanure de potassium, 472. — Le diamant artificiel de Hannay, 474. — Les expériences de Victor Meyer, *Brodie*, 535. — Constitution de la matière et état radiant. *Crookes*, 840. — Préparation des sels d'urane et de vanadium, par *Lal emand, Joachim Stahl*, 965. — Décomposition de l'iodure de potassium par la lumière, *A. Leeds*, 1017. — L'état radiant, critiques, par *Puley*, 1137. — La liquéfaction de l'ozone, *Hautefeuille* et *Chapuis*, 1184. — Travaux étrangers, 1305. — Le tétrachlorure de titane et ses combinaisons minérales ou organiques, *A. Bertrand*, 1331. — **1881.** Revue de journaux italiens, 48. — Revue de journaux allemands, 57. — Procédés, recettes, notes diverses, 106-584-796-1165. — Travaux allemands, 175-253. — Les diamants artificiels de Hannay, 222. — Recherches sur les affinités du carbone, *Geuther*, 320. — Travaux étrangers, 511-843. — Notes théoriques de Maumené, 541. — Sulfures et polysulfures, *Berthelot*, 1070. — Société de chimie de Genève, 1147. — **1882.** Procédés, recettes, notes diverses, 85-184-287-587-810-1018-1131. — Travaux allemands, 174-315. — Composés du rubidium et du cæsium, *Settenberg*, 207. — Distillation du mercure dans le vide, 311. — Revue industrielle, 536. — Les métaux de la cérite, *B. Brauner*, 595. — Absorption des gaz par le platine, *Berthelot*, 679. — Travaux étrangers, 853-1177. — Nouveaux appareils, 8?4. — Les acétates de fer, de chrome, d'aluminium, *Renitzer*, 941. — Le phosphate de chrome et ses applications, *A. Carnot*, 1017. — Sur une nouvelle loi analogue à la loi d'Avogadro, *J. Groshans*, 1027. — **1883.** La loi de *Raoult*, 18. — Travaux étrangers, 71-370 819. — Revue industrielle, 100. — Sur les métaux de la cérite. *R. Brauner*, 160. — Recherches sur la thorite et le thorium, *Nilson*, 235. — L'uranium, *Cl. Zimmermann*, 244. — Revue de science pure, 453. — Les sulfures de phosphore, 808. — Densité de l'oxygène liquide, *Wroblewski*, 886. — Oléate d'uranium, *W. Gibbons*, 908. —

Procédés, recettes, notes diverses, 1186. — **1884.** Théorie et notation atomique, *E. Grimaux*, 76. — La constitution du chlorure de chaux, *Traut O'Shéa*, 77. — Composition de la pechblende, 491. — L'hypothèse atomique, *Crafts*, 739. — La transformation de la théorie des atomes, *Victor Meyer*, 759. — Phénomènes d'occlusion, *P. Schutzenberger*, 876. — Théorie chimique du XIXe siècle, *H. Roscoe*, 1092. — **1885.** Nouvel énoncé de la loi des décompositions chimiques, *G. Chicandard*, 186. — Préparation de l'eau oxygénée concentrée, *Hanriot*, 211-303. — La pourpre d'or, *Max Muller*, 238. — Chaleur de combustion, *Berthelot* et *Vieille*, 554. — Sublimation du soufre à 60° C., *Berthelot*, 760. — Carbures de platine, *A. B. Griffiths*, 794. — L'eau oxygénée, préparation et usages, 816. — Le néodyme et le praséodyme, 910. — Les carbures de zinc, *G. Ville*, 925. — Action de la lumière dans les réactions chimiques, 1028. — Travaux présentés à l'Association britannique, 1128. — **1886.** Compte rendu de l'Association britannique des sciences, 42. — Découverte du germanium, 405. — Solubilité de l'oxyde d'antimoine dans les solutions alcalines de glycérine, *H. Kœhler*, 657. — Les volumes moléculaires des liquides, *H. Kopp*, 765. — Le fluor, *Moissan*, 1077-1082. — Etude sur la loi périodique, *J. Emerson-Reynolds*, 1283. — Qu'est-ce que les éléments? *Crookes*, 1288. — Méthodes de fractionnement chimique et les terres de l'Yttria, *Crookes*, 1294.

*
* *

1887. Le germanium, *Clemens-Winkler*, 163. — Corps simple hypothétique, *Pringler*, 165. — Le peroxyde de phosphore, *Thorpe* et *Tutton*, 266. — Recherches sur le titane, *O. von der Pfordten*, 385. — Ustensiles de laboratoire en nickel, *Wenklyn*, 500. — Notes diverses, 624-1012. — Revue industrielle, 704-840-954-1062-1215-1328. — Appareil de laboratoire pour distillation fractionnée, *P. Monnet*, 835. — Composition chimique de l'herdérite et du béryl, préparation du glucinium, *Pennefield* et *Hayser*, 923. — Une loi fondamentale de thermochimie, *Clarence A. Seyler*, 935. — Action de l'acide fluorhydrique sur la silice et les silicates, *Mackintosh*, 986. — Le thallium dans le platine, *M. Warren*, 1103. — Les oxydes inférieurs du molybdène, *W. Muthmann*, 1104. — Production du chlore dans la préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse, *L. Bellamy*, 1145. — Oxydes et sels d'or, *G. Kruss*, 1201. — Le perchlorure d'antimoine, 1264. — Etudes sur les fluorures de manganèse, *T. Christensen*, 1339. — **1888.** Réaction du chlorure de carbone sur les oxydes, *Lothar Meyer*, 111. — Formation des hyponitrites, *Wyndham*, *Dungstan* et *Dymond*, 155. — Les hydrates ferriques, *D. Tommasi*, 164. — Composition de l'eau, *Thorpe*, 809. — Densités relatives de l'hydrogène et de l'oxygène, *Lord Rayleigh*, 813. — Le chlorure d'azote, 968. — Notes diverses, 1006. — L'allo-isomérie, *A. Michael*, 1042. — Essai de synthèse du diamant, *Ch. A. Parsons*, 1268. — Le fluorure de thio-phosphoryle, 1384. — **1889.** Densité de l'acide fluorhydrique, *Thorpe* et *Hambly*, 24. — Nouveaux modes de production du chlorhydrate d'ammoniaque, *Andrew French*, 143. — Action réductrice de l'hydrogène en présence du platine, *Stephen Cooke*, 150. — Revue industrielle, 162-450-591-689-909-1380-1459. — L'émétique, *Dunstant* et Mlle *L. E. Boole*, 306. — Action de l'eau oxygénée sur le bichromate, *Berthelot*, 352. — Notes diverses, 376-1010-1136. — Le persulfure d'hydrogène, *H. Rebs*, et les sulfures de phosphore, 404. — Décomposition du chlorate de potasse, *H. Macléod*, 736. — La vraie formule des permanganates, *C. Bradburg*, 809. — Expériences de cours avec l'acide nitrique, 838. — La loi périodique des éléments, *conférence Mendélejeff*, 889. — Recherches expérimentales sur la loi périodique, *B. Brauner*, 1017. — L'acide sélénique anhydre, *Caméron* et *Macallan*, 1036. — L'affinité chimique, *Pattison Muir*, 1313. — **1890.** Diverses questions de chimie générale, *Schutzenberger*, 7-225. — Notes diverses de chimie minérale et analytique, 30-509-1057. — Sur les nombres de densité des éléments, *J. A. Groshans*, 59. — Préparation de l'oxygène au moyen de ferricyanure et de l'eau oxygénée, *G. Kassner*, nouvelle méthode de préparation du chlorure d'aluminium sec, 256. — Procédés divers d'extraction de l'oxygène de l'air, *G. Kassner*, 503-614. — Production de composés cyanés par l'azote atmosphérique, *Bruneman*, 799. — Oxydes et sels de chrome, *Prud'homme*, 804. — Préparation des nitrites alcalins, *Le Roi*, 808. — Réactions du prussiate rouge, *Prud'homme*, 899. — Réaction limitée et réaction réversible, *Prud'homme*, 1009. — L'acide azothydrique, *Th. Curtius*, 1225. — **1891.** L'acide azothydrique, *Mendélejeff*, 62. — Préparation du phosphore, *Readman*, 148. — Fixation de l'azote de l'air, *Fawsitt*, 172. — L'ammoniure de cuivre, 681. — Le fer carbonyle, *Mond* et *Quincke*, 1065. — **1892.** Pression osmotique et électrolyse, *Reichler*, 161. — Notes diverses, 295. — Production des cyanures, *Playfair*, 352. — Préparation de l'ozone, 382. — Un nouvel élément, le masrium, 514. — Le nickel carbonyle, *L. Mond*, 516-785. — Pipettes à alimentation automatique, *Le Roi*, 719. — **1893.** Réactifs de l'oxyde de carbone, 641. — L'acide azothydrique et les azoïmides, *O. Michel*, 749. — **1894.** Le borate de manganèse, 141. — Tétrabromure et tétraiodure de carbone, 341. — Préparation de ferricyanures, *Kassner*, 343. — Un nouvel élément? 511. — Un nouvel élément contenu dans l'air atmosphérique, *Rayleigh*

et *Ramsay*, 654. — Le carborundum, 699. — **1895.** Point de fusion des sels, *V. Meyer*, 81. — L'argon, 161. — **1896.** Autoclave de laboratoire à agitation mécanique, 305. — Les terres rares, *Otto Petterson*, 342.

*
* *

1897. L'acide hypoazoteux, *Hantzsch* et *Kaufmann*, 336. — Electrolyse de l'eau, *D. Tommasi*, 344. — Quelques réactions du phospham, *R. Vidal*, 571. — Isoméries stéréochimiques des composés de l'azote, *Hantzsch*, 572. — Les percarbonates, 597. — L'ozone et ses applications, 735-866. — Les persulfates et l'acide persulfurique, 818. — Le percarbonate de potasse, 834. — Action des alcalis sur différentes modifications de l'acide silicique, *Lunge* et *Millberg*, 867. — **1898.** Théorie moderne de l'électrolyse, *M. Merle*, 5. — L'hydrogène naissant, *D. Tommasi*, 182. — L'acide orthosilicique, 211. — Préparation facile de l'acide azothydrique, 213. — Les phosphures métalliques, *A. Granger*, 363. — Essai de transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, *F. Fœrster*, 461. — Double réfraction elliptique et tétraréfringence du quartz, *G. Quesneville*, 889. — **1899.** Hyperborates et hypertitanates, 300. — Action du soufre sur les siliciures, 301. — Les hydrosulfites d'ammoniaque, *Prud'homme*, 331. — Les hyponitrites, *E. Divers*, 533. — Fabrication industrielle des glycérophosphates, *M. Guédras*, 577. — Electrolyse en solution aqueuse, *L. Glaser*, 868. — **1900.** Propriétés de l'acide sulfureux liquide, *A. Lange*, 188. — Action du chlorure de calcium sur les silicates, *A. Tixier*, 218. — Les peroxydes supérieurs d'hydrogène, *A. Bach*, 421. — Théorie de la formation de l'acide sulfurique, *E. Lew*, 454. — Sur la constitution de la matière, *A. Naquet*, 481. — Le phosphore noir, prétendues transformations du phosphore en arsenic et de l'arsenic en antimoine, *Fittica*, 625. — Préparation de phosphore exempt d'arsenic, *Nœlting* et *Feuerstein*, 752. — Propriétés du chlore liquide, 777. — **1901.** Peroxydes supérieurs d'hydrogène, *A. Bach*, 25. — La prétendue transformation du phosphore en arsenic, 211. — La passivité des métaux, *Hittorf*, 215. — Le prétendu diamant artificiel de Moissan, *G. Friedel*, 236. — Action des hydrates caustiques sur l'aluminium, 342. — L'eau oxygénée commerciale, *Arth*, 435. — Eau oxygénée, *A. Nicolle*, 576. — Eau oxygénée, *Roche*, 694. — Action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent, *Baeyer* et *Villiger*, 758. — Réactions du prussiate rouge et des chlorates sur les sels de chrome, *Saget*, 764. — **1902.** Les propriétés basiques de l'oxygène, *Baeyer* et *Villiger*, 5. — Action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide permanganique, *A. Bach*, 16. — Existence de peroxydes d'hydrogène supérieurs, *A. Bach*, 377. — Le second principe de Berthelot, *H. Danneel*, 793. — **1903.** Les terres rares, *Dennis* et *Benton Dales*, 5. — Le réactif de Caro et l'acide chromique, *A. Bach*, 104. — L'acide ozonique, *A. Bach*, 106. — Les minerais de thorium et les terres rares, *Schilling* et *Bœhm*, 545. — Le principe du travail maximum, *D. Tommasi*, 572. — Les tentatives de reproduction du diamant, *Ch. Combes*, 785-891. — L'acide de Caro, 891. — **1904.** Radioactivité, rayons de Becquerel, le radium, 81. — Obtention de l'hélium au moyen du radium, *Ramsay* et *Soddy*, 104. — La radioactivité. *P. Curie*, 107. — L'électrochimie suivant Berthelot, *Danneel*, 250. — Les métaux colloïdaux. *F. Bieck*, 460. — Radioactivité de la matière, *G. Winckler*, 481. — Théorie de la dissociation électrolytique, *M. Roloff*, 641. — Nouveau réfrigérant. *H. Vigreux*, 676. — Théorie des colloïdes, *E. Jordis*, 797. — **1905.** Séparation des terres rares et leurs emplois techniques, *Boehm*, 107. — Action du radium sur le diamant, *Crookes*, 379. — La catalyse et ses applications techniques, 467. — Acides ou oxydes graphitiques, *F. S. Hyde*, 470. — La prétendue reproduction artificielle du diamant, *Ch. Combes*, 492. — Un carbure de silicium ressemblant au diamant, *L. Frank*, 496. — La loi des phases appliquée au procédé de la soude à l'ammoniaque, *Fedotieff*, 652. — Les hydrosulfites, 709. — Origine du radium, *H. N. Mecoy*, 786. — Décomposition du chlorate de potassium, 824. — **1906.** Poids atomique probable de l'azote, le système de Stas, *G. Hinrichs*, 16. — Le radiothorium, *W. Ramsay*, 58. — Poids atomique absolu du bismuth, *Hinrichs*, 169. — L'émanium, *F. Giesel*, 540. Séparation de l'oxygène et de l'azote par distillation de l'air liquide *M. Claude*, 859.

III. — Analyse minérale ou organique.

Les études de méthodes et procédés d'analyses ont fait, dès les débuts de ce Journal, l'objet de revues périodiques très attentives d'après les meilleures sources françaises et étrangères. Rien de ce qui intéresse l'analyste dans les branches les plus variées de la chimie pure ou industrielle n'a été oublié et l'on trouve, dans les cinquante années du *Moniteur*, la matière de plusieurs volumes consacrés à l'analyse chimique. Impossible de citer le détail des milliers de mémoires ainsi résumés ou traduits *in extenso*. Nous n'avons relevé, avec indication du nom de l'auteur, que les

travaux originaux publiés dans le *Moniteur*. Souvent nous avons rattaché des études analytiques au chapitre spécial dont elles traitent ; par exemple, quelques méthodes d'essai des tanins se trouvent à la rubrique « tanins, extraits taniques », des analyses de phosphates sont mentionnées sous le titre « chimie agricole, engrais », etc.

L'analyse est à la base de toute étude scientifique ou industrielle, et les instituts qui dressent les jeunes chimistes ne lui feront jamais une place trop étendue dans leurs programmes de manipulations. Les questions à résoudre par le chimiste-praticien se réduisent le plus souvent, en dernier ressort, à des études analytiques. Qu'il s'agisse de perfectionner un procédé, d'améliorer un rendement, ne faut-il pas toujours recourir à l'analyse, créer une méthode spéciale ou rendre plus expéditive une méthode classique choisie après essais de comparaison entre les divers procédés connus ?

« Dans les ateliers (1), le chimiste est à peine consulté tant que tout va bien. La qualité des « matières premières ou des produits fabriqués peut être contrôlée suivant des procédés d'ana- « lyse routiniers, par un analyste d'atelier ou par un garçon de laboratoire bien dressé. Mais les « choses ne vont jamais bien pendant une longue période de temps. Qu'il se présente une diffi- « culté, qu'un procédé de fabrication se dérange : c'est alors au chimiste à rechercher les points « par où il pèche. De plus, si le manufacturier comprend son métier, il vise sans cesse à des perfec- « tionnnements ; ses collaborateurs doivent étudier à fond les conditions du travail, les modifica- « tions qui peuvent l'améliorer. L'analyse est pour cela nécessaire, indispensable à chaque pas. »

Grâce aux relations internationales plus étroites et plus fréquentes, les méthodes d'échantillonage et d'analyse des matières premières et des produits commerciaux les plus importants, ont pu être unifiées. La sécurité apportée aux échanges entre nations, la suppression d'irritants conflits commerciaux ont été les premiers fruits de cette importante réforme. Le *Moniteur* a suivi pas à pas ce mouvement et renseigné ses lecteurs sur les décisions des congrès particuliers ou généraux qui ont fondé l'*union analytique universelle.*

1857-1858. Revues d'analyse chimique, 305-352. — **1859-1860.** Revues, 35-316-890. — Solubilité des sels réputés insolubles dans le chlorhydrate d'ammoniaque, *Mène*, 880. — Le coton poudre pour filtrer les acides concentrés, 917. — **1862.** Analyse des fontes et fers, *Mène*, 201. — Analyse électrolytique, *Becquerel*, 490. — **1863.** Notes sur l'analyse chimique, 878. — **1865.** Nouvelles méthodes d'analyse, *Remelé*, 60-325-477. — **1866.** Revue d'analyse, 116. — Séparation du cobalt et du nickel, 133. — Hydrotimétrie du *Dr Clarcke*, 134. — Combustion des matières organiques dans l'oxygène, *Warren* et *Kopp*, 765. — Dosage du soufre dans les matières organiques, *Warren*, 816. — Analyse élémentaire des substances organiques chlorées, *Warren*, 1058.

***

1867. Revue de chimie analytique, *Remelé*, 225. — **1868.** Analyse des potasses, *Tissandier*, 691. — Analyse de produits industriels divers, *Tissandier*, 848-905-951. — Analyse des savons, 1144. — **1869.** Revues d'analyse, *Kopp*, 38. — Analyses industrielles, *Tissandier*, 35-310-1005. — Analyse des minéraux, 316. — **1870.** Analyses au compte-gouttes, *Deville*, 455. — **1872.** Analyses industrielles, *Tissandier* (iode), 85. — Dosage de l'azote, *Ressler*, 343. — Revue d'analyse, 426-857. — Analyse des phosphates, *Bobière*, 547 à 563-972. — Dosage du fer dans les aliments, 512. — Le réactif de *Sonnenschein*, 850. — La lithine dans les eaux minérales, 855. — **1873.** Analyse des graphites au point de vue réfractaire, 312. — La composition des os, *Papillon*, 351. — Dosage du bismuth, 901. — **1874.** Analyse pratique des eaux, *Tiemann*, 199. — Analyses industrielles, 945-1061. — Dosage de la caféine, *Frésénius*, 1013. — Acide nitreux dans les eaux, *F. Fischer*, 1100. — **1875.** La solubilité du verre dans l'eau, 20. — Dosage électrolytique du cuivre, 32. — Comparaison des méthodes de dosage de l'acide phosphorique, par les élèves de *Frésénius*, 44. — Analyses de produits industriels, *G. Pouchet*, 148-771. — Notes analytiques, *Frésénius*, 329-522. — Analyse de l'anthracène brut, *Davis*, 602. — Analyse des vins, *Macagno*, 623. — Dosage de l'alcool méthylique, *Riche* et *Bardy*, 627. — Re-

(1) H.-E. Armstrong, président de la section chimique de l'Association britannique. *M. Sc.*, **1885**, p. 1107.

vue d'analyse, 868. — Dosage de la caféïne, *Commaille*, 1131. — **1876.** Titrage des soudes, *Favre*, 970 — Recherche de l'alcool dans les mélanges, *Riche* et *Bardy*, 1172.

*
* *

1877. Revue de chimie analytique, 98-765. — Le zinc dans les végétaux et les animaux, 551. — Essai des indigos, 1148. — Dosage de la potasse, *Casamajor*, 1165. — Dosage du manganèse dans le fer, 1274. — **1878.** Le sulfocyanure d'ammonium dans l'analyse, *Volhard*, 390. — Dosage du phénol, 412. — **1879.** Dosage de l'azote dans les eaux, 1181. — L'acide tartrique dans les lies, *Grosjean*, 1314. — **1880.** Acide phosphorique soluble, 108. — Dosage de l'oxygène des peroxydes et de l'eau oxygénée, *Bertrand*, 207. — Séparation du nickel et du cobalt, 227. — Le mercure dans les eaux minérales, 318-731. — Dosage du manganèse à l'état de peroxyde, *Pattinson*, 465. — La glycérine dans les vins, 682. — Essai des huiles par la densité, *Pinchon*, 1121. — Dosage électrolytique du cobalt et du nickel, *Frésénius* et *Bergmann*, 1225. — Dosage de l'azote par la chaux sodée, 1259. — **1881.** Analyse des eaux, *Wanklin* et *Chapmann*, 7. — Recherche des impuretés du sulfate de quinine, 152. — Dosage du beurre dans le lait, *Soxhlet*, 236. — Recherche de la dextrine et de l'amidon, *Pickering*, 257. — Analyse du beurre, 393. — Notes analytiques, *Bertrand*, 491-792. — Recherche de l'acide salicylique dans la bière, *Blas*, 640. — Dosage de l'urée par l'hypobromite, *Quinquaud*, 641. — L'iode dans l'urine, *Field*, 701. — Dosage de la potasse dans les matières agricoles, 961. — **1882.** Dosage de l'urée, *Arnold*, 403. — L'arsenic dans le soufre, 412. — Analyse des phosphates, *Congrès de Halle*, 416. — Acide sulfureux dans le vin, *Haas*, 426. — Analyse de la bière, *Bungener*, 523 819. — Dosage du coke et de la matière volatile dans la houille, 909. — Revue de chimie analytique, 931. — Détermination des colorants fixés sur fils et tissus, *J. Joffre*, 959. — Analyse des beurres, *Dallican*, 989. — Sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, *Lombard* et *Bouquet*, 994. — Dosage des sucres au polarimètre, 1107. — **1883.** Revue de chimie analytique, 98-200-590-1174. — Analyse des sulfocarbonates, *O. Hehner* et *Carpenter*, 909. — Acide picrique réactif de l'albumine dans l'urine, *G. Johnson*, 939. — Nouvelle méthode de dosage de l'azote, *Kjeldahl*, 1101. — Erreur due à la silice dans le dosage de l'acide phosphorique, *Bertrand*, 1107. — **1884.** Dosage des acides gras dans les huiles, *Schmidt*, 205. — De la morphine dans l'opium, *Van Perger*, 816. — Etude critique sur l'analyse des superphosphates, *Quantin*, 1138. — Analyse des eaux, *Roques*, 1179. — Acide picrique dans la bière, *Christel*, 1246. — **1885.** Attraction entre les corps dissous et les corps solides immergés, 92. — Acide tartrique dans les tartres, 789. — Revue de chimie analytique, 981-990-1205. — Dosage de la glycérine en solutions étendues, *Benedikt* et *Zsigmondy*, 1032. — Dosage volumétrique du manganèse, 1046. — **1886.** Titrage des acides polybasiques avec différents indicateurs, *Engel*, 342. — Indicateurs alcalimétriques, *R. Thomson*, 353. — Analyse des tartres bruts et des lies, 406. — Revue de chimie analytique, 481-837-1130-1332-1453. — Unification des méthodes d'analyse des phosphates et superphosphates en Allemagne, *P. Wagner*, 515. — Analyse des engrais commerciaux, 665-745. — Dosage des tanins, *Procter*, 890. — Des huiles fixes, *A.-H. Allen*, 896. — Du soufre dans les sulfures décomposables par les acides, *Weil*, 942. — Essai des manganèses, 1043. — Essai des huiles selon Maumené, *C.-J. Ellis*, 1050. — Dosage des sulfates, *Quantin*, 1222. — Analyse des eaux potables, *W. G. Tucker*, 1316.

*
* *

1887. Dosage d'azote d'après *Kjeldahl*, 144. — Dosage des huiles empyreumatiques dans les spiritueux, 149. — Analyse du fer, de l'acier, de la fonte, 241. — Revue de chimie analytique 317. — Analyse de l'opium, 430. — Titrage de l'acide phosphorique à l'urane, *Malod*, 487. — Recherche de la saccharine, 561. — Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote en une seule opération, *P. Jannasch* et *V. Meyer*, 605. — Essai des huiles d'après *Valenta*, 669. — Du phosphore dans le fer et l'acier, 761. — Analyse des engrais commerciaux ; méthodes américaines, 889 à 906. — Analyse organique par le permanganate de potasse, *Schmidt*, 1038-1160. — **1888.** Dosage des tanins, *Rau*, 67. — Dosage du tanin, *Collin* et *Benoist*, 364. — Dosage des matières sucrées, *Bishop*, 641. — De la morphine dans l'opium, 663. — Revue de chimie analytique, 847. — Sensibilité des indicateurs, 916. — Dosage indirect de l'alcool dans la bière, 953. — Du carbone dans l'acier, 966. — Analyse des beurres, *Planchon*, 1096. — Dosage volumétrique des sulfates, *Sidersky*, 1132. — **1889.** Revue d'analyse. — Méthodes unifiées pour les engrais, 6. — Acide salicylique dans la bière et les vins, 139. — Dosage du soufre dans la houille, *Brullé*, 230. — Dosage du sucre interverti, *Weichmann*, 231. — Impuretés de l'acide salicylique, 244. — Essai de l'acide phénique du commerce, 311. — Analyse des verts prussiques, *Chenevier*, 526. — Revue de chimie analytique, 540-1294. — Nouveaux appareils pour 'analyse des huiles et corps gras, *F. Jean*, 1211. — **1890.** Revue de chimie analytique, 203-

486-492-596-947-1162. — Acides tartrique et malique dans les moûts, les jus de fruits, etc., 208. — Analyse des eaux industrielles, *L. Vignon*, 247-349. — L'oléoréfractomètre, *Amagat* et *F. Jean*, 346. — Dosage de la potasse et de l'humus dans les terres, *Raulin*, 355. — Dosage de l'acide urique, *Dr Bayrac*, 391. — Analyse des ardoises, *Reverdin* et *de la Harpe*, 393. — Analyse du chlorure de soufre, 1115. — **1891.** Recherche de l'aluminium dans l'acier et la fonte, *Carnot*, 14. — Revue de chimie analytique, 280-397-705-1192. — Nitrites dans les soudes et potasses, 703. — Analyse des objets de pansement, *Helde*, 936. — **1892.** Liqueurs hydrotimétriques inaltérables, 23. — Analyse optique et chimique des beurres, *F. Jean*, 91. — Séparation quantitative du fer, de l'aluminium et du chrome, 189. — Revues de chimie analytique, 56-116-183-191-379-496. — Dosage de la caféine dans les thés, 253. — Analyse des dégras, *Simand*, 376. — Dosage des chromates pour la tannerie au chrome, 724. — Solubilité des chloroplatinates dans l'alcool, 872. — Dosage de l'indigotine dans les indigos, 888. — **1893.** Chrome et nickel dans les aciers, 132. — Nouveaux procédés d'analyse des graisses, *Lewkowitsch*, 227. — Méthodes officielles d'analyse des sucres, 304. — Dosage de l'acétone, *Robineau* et *Rollin*, 272. — Dosage du fer et de l'alumine dans les phosphates, 453. — Dosage des huiles d'aniline, 467. — Revue de chimie analytique, 885. — **1894.** Revue de chimie analytique, 139-197-204-754-915, — Détermination qualitative des matières colorantes artificielles, 199. — Dosage de la résine dans les savons, 281. — Analyse élémentaire des composés très volatils, *Perrin*, 340. — Dosage du carbone dans le fer, *Dr Gottig*, 438. — Recherche de la saccharine, 512. — Des nitrites dans les urines, *A. Jolles*, 515. — Analyse commerciale du lard, 850. — **1895.** Nouvelle systématique de l'analyse *de Koninck*, 88. — Revue d'analyse chimique, 110-294-512-667-844. — Recherche du fluor dans les vins, 324. — Séparation du méthylène et de l'alcool de vin, 415. — Dosage de la caséine dans le lait, 460. — **1896.** Dosage du sucre dans les sucs des fruits, 19. — Dosage acidimétrique du zinc, *de Koninck*, 180. — Revue de chimie analytique, 210-226-416. — Dosage du sucre dans les laits condensés, 452. — Analyse du platine et de ses minerais, 611. — Méthodes officielles allemandes pour l'analyse des vins, 889 à 903.

* * *

1897. Revue de chimie analytique, 160-294-598-764. — Essai commercial de l'opium, *B. Dott*, 230. — Méthode d'analyse dans la fabrication de l'alizarine, *Perkin*, 498. — Dosage électrolytique des métaux, 609. — Dosage de l'acide sulfurique, méthodes diverses, *F. Marboutin*, 644. — Dosage de l'oxygène dans le gaz d'éclairage, 761. — Analyse industrielle des gaz *L. Vignon*, 780. — Comparaison des méthodes d'analyse des superphosphates, 895. — **1898.** Dosage de l'acide carbonique dans les bicarbonates, *Lunge*, 57. — Revues d'analyse chimique, 63-272-577-860. — Teneur en formol des solutions du commerce, 210. — Analyse des corps gras, 302. — Analyse des superphosphates d'os, *Poquillon*, 408. — Le perchlorate dans les salpêtres, 501. — Dosage du carbone par combustion dans les produits sidérurgiques, *Rozycki*, 636. — Nouvelle méthode d'analyse des huiles, 724. — Dosage rapide des principaux éléments des fers, fontes et aciers, *Campredon*, 778. — Méthodes d'analyse de l'Association allemande des fabricants d'engrais, 811. — **1899.** Réaction de Vitali pour les alcaloïdes, 63. — Dosage de l'amidon dans les grains, 115. — Analyse de matières colorantes naturelles et artificielles, *A.-G. Rota*, 210. — Revues d'analyse, 219-432-742. — Recherche de l'huile d'arachides, 254. — Dosage de l'acide phosphorique, 298. — Soufre et sulfate de cuivre dans les bouillies viticoles, *G. Scarlata*, 409. — **1900.** Revues d'analyse, 25-539-686. — Analyse du lait condensé, 44. — Dosage de l'acide iodique, *Auzenat*, 72. — Le lutéol, nouvel indicateur, *P. Gloess*, 140-809. — Dosage de la potasse dans les engrais, 115. — Dosage rapide de l'argile dans les terres, *Poquillon*, 221. — Dosage volumétrique des alcaloïdes, *Linde*, 296. — Dosage du benzol dans le gaz d'éclairage, 339. — Essai des glycérines, *Ferrier*, 808. — **1901.** Méthode générale d'analyse des essences d'hespéridées, 180. — Etablissement du titre des solutions d'hyposulfite, *Perrin*, 244. — Dosage des cyanures dans le mélange, *Laming*, 260. — Revues d'analyse, 321-642. — Emploi de la soie pour l'analyse des tanins, 398. — Analyse des vins, 466. — Dosage de l'acide salicylique dans les vins, *H. Pellet*, 492. — Le soufre des pyrites, 635. — **1902.** Essai du ferro-silicium, *Ramorino*, 18. — Acide tartrique dans les lies et les tartres, *Hubert*, 19. — Essai des glycérines commerciales, *Gailhat*, 89. — Dosage rapide du sucre dans les betteraves, 64. — Analyse de la tourbe, 120. — Revues d'analyse, 122-310-664. — Dosage volumétrique du cuivre, *Repiton*, 287. — Analyse internationale des tanins, *J. Procter*, 381. — Le manganèse dans l'acier, *Ramorino*, 419. — Analyse et constantes physiques du lait, *G. Quesneville*, 561. — Dosage de l'huile dans les olives, *Pouget*, 651. — **1903.** Acide tartrique dans les marcs, 64. — Revues d'analyse, 128-211-523-842. — Analyse des colles fortes et gélatines, 438-615-895. — Analyse de la cire, 614. — Dosage du thorium dans les sables monazités, *Renz*, 832. — Analyse de l'étain marchand, *L.* et *G. Campredon*, 889. — **1904.** Dosage des poussières dans le gaz, 54. — Eau dans le goudron, 125. — Analyse spectroscopique des matières colorantes, *For-*

maneck, 194. — Dosage du perchlorate dans les nitrates, *Lemaître*, 253. — Dosage du fer par l'iode, *R. Namias* et *L. Carcano*, 254. — Revues d'analyse, 384-489-841. — Analyse des glycérines, *Taurel*, 574. — Dosage de l'azote dans l'eau, *J. Effront*, 669. — Détermination des corps gras dans le lait, *G. Quesneville*, 717. — Thermoléomètre, *Tortelli*, 825. — Acidité totale des gaz des chambres de plomb, *H.-J. Watson*, 885. — Analyse de la colle, 906. — **1905.** Dosage de la glycérine dans les lessives de savon, 67. — Analyse des métaux blancs, *Dinan*, 92. — Nouvel indicateur pour l'acidité des vins, 151. — Revue d'analyse, 201-750. — Dosage colorimétrique des phosphates, 779. — Nouvel albuminomètre, *A. Renard*, 832. — **1906.** Revue de chimie analytique, 108-449-767. — Séparation électrolytique des métaux, 116. — Nouveau rhéostat pour analyses électrolytiques, *Pascalis*, 168. — Analyse des minerais de fer et des scories, *Macri* et *Namias*, 18-266. — Analyse de la colle, 783. — Dosage de l'acide cyanhydrique dans les haricots de Java, 797. — Recherche de l'arsenic, du cuivre, du plomb et du zinc dans les vins, *Hubert et Alba*, 799. — Essai des colles, 898.

IV. — Métallurgie. — Métaux et alliages.

Le XIXe siècle a marqué pour l'humanité une ère nouvelle : l'âge de *l'Acier* ; et l'un des événements les plus considérables de la sidérurgie s'est produit vers le temps de la fondation du *Moniteur Scientifique* : Les premiers aciers de Bessemer datent de 1858. L'évolution métallurgique à laquelle nous avons assisté se résume en quelques mots : remplacement de l'opération empirique et traditionnelle par la réaction analysée avec soin, calculée dans toutes ses phases et en tous ses détails. C'est l'Angleterre et l'Allemagne qui ont été initiatrices dans ce mouvement. En France, jusque vers 1870 et même au delà, les grandes usines faisaient encore analyser leurs produits dans des laboratoires publics. C'est ainsi que Mène, notre collaborateur, puis Pisani, furent longtemps les analystes attitrés des hauts fourneaux de Terre Noire, du Creusot, etc. Ces usines créèrent plus tard leurs propres laboratoires. Pendant une vingtaine d'années l'analyse chimique a joué un rôle prépondérant dans l'œuvre métallurgique. Mais la composition d'un métal ou d'un alliage, même fixée avec la plus minutieuse précision, ne suffit pas pour en préciser les qualités. Le métallurgiste a connu de tout temps les effets de la pression, de la traction, de l'écrouissage, de la trempe et du recuit sur les propriétés des corps. L'analyse immédiate, micrographique, de création récente, a fourni quelques données intéressantes sur la nature de ces phénomènes. Mais on sait peu de choses encore sur leurs causes intimes et la physique moléculaire a là un champ d'investigations infini qui promet de belles moissons et d'inattendues découvertes sur la structure intime et l'activité intestine des corps bruts.

Le rôle de la chimie dans l'industrie métallurgique n'en reste pas moins de première importance. A elle de déterminer la nature et les proportions des charges les plus convenables, de fixer les conditions de meilleur rendement, de récupérer et d'utiliser les produits accessoires et les sous-produits, d'établir le bilan économique de l'opération.

Une autre tendance générale de la production moderne des métaux est le remplacement de la thermométallurgie par l'électrométallurgie. L'utilisation de l'énergie électrique n'a pas encore donné, à l'heure actuelle, de résultats appréciables pour le métal par excellence, le fer et ses innombrables alliages. Mais pour nombre d'autres métaux, elle s'est substituée entièrement à l'énergie thermique, seule utilisée jusque vers 1880. La première application heureuse a été la production du métal aluminium, dont l'historique complet se trouve dans notre collection, depuis les premiers essais de Deville produisant quelques quintaux de métal à un prix de revient voisin de 150 francs le kilogramme jusqu'à la fabrication intensive moderne, se chiffrant par milliers de tonnes à un prix de revient qui ne dépasse pas 2 francs.

La métallurgie du cuivre, celle du zinc et d'autres métaux lourds, l'extraction des métaux précieux, or, argent, ont subi d'importantes métamorphoses ou sont, à l'heure présente, en voie de transformation. Des métaux, connus seulement, dans la première moitié du siècle précédent, comme curiosités de laboratoire sont devenus usuels, et voient s'étendre chaque jour le champ de leurs applications tels le magnésium, le nickel, le chrome, le tungstène.

Quant aux alliages, il est remarquable que, malgré leur nombre théoriquement infini, la liste de ceux qui ont acquis une réelle importance pratique, ne dépasse pas une centaine.

Nous avons classé dans ce même chapitre les études sur la galvanisation des métaux, cuivrage, argenture, dorure, nickelage, ainsi que les procédés de récupération des métaux riches, déposés par voie électrolytique ou par fusion, comme l'étain, sur des métaux plus ordinaires.

1857. Travaux de *Sainte-Claire Deville* sur l'aluminium, 306 à 336. — **1859.** Bronze d'aluminium, 176. — Préparation de l'oxyde de plomb, 329. — Argenture des miroirs, *E. Kopp*, 385. — **1860.** Etudes sur les fontes et aciers, 1023. — Alliages de cuivre et de zinc, 1071. — **1861.** La fonte et l'acier, *Frémy*, 175-205-350-388. — La cémentation, 212. — Le platine et l'étain métallique dans les terrains aurifères de la Guyane, 230. — Action des acides faibles sur la fonte, *Crace-Calvert*, 381. — Fer, acier et fonte, *Mène*, 420. — **1862.** Métaux et alliages, *C. Calvert et R. Johnson*, 18-87-123-141-255. — Métallurgie du platine, *Deville et Debray*, 317-463. — **1863.** L'acier fondu, 4. — La trempe de l'acier, 165. — Alliages métalliques, *C. Calvert et R. Johnson*, 340. — Fabrication de l'aluminium à Salindres, 948. — **1864.** Aluminium, alumine, etc., rapport *Hofmann*, 390. — Aluminium, *Deville*, 486. — **1865.** Analyse des gaz des caisses de cémentation, 225. — L'aciération, *Margueritte*, 576 à 590. — **1866.** L'acier Bessemer, 108. — Le silicium et le carbone sous deux états dans la fonte, 397. — La cémentation et l'aciération, *Blondeau*, 535. — Origines et progrès de la galvanoplastie, *Bouilhet*, 807-914. — Production des métaux précieux, 845. — Analyse des laitiers, *Mène*, 1068.

*
* *

1867. Application du bronze d'aluminium, 532. — La métallurgie du fer à l'Exposition de 1867, *Jullien*, 794. — Théorie de la trempe de l'acier, *Jullien*, 910. — Bronzage du zinc et du laiton, 972. — **1868.** Galvanoplastie, 47. — Le four Siemens, 777. — **1869.** Revue de métallurgie, *Jouglet*, 123. — La chimie du haut-fourneau, *Lowthian-Bell*, 1013. — La métallurgie en France, 1098. — **1870.** Le nickelage, 199. — Le Pattinsonage, 233. — **1871.** Séparation de l'argent du plomb. Extraction du cuivre des pyrites, *Kopp*, 394. — **1872.** Traitement des minerais de bismuth, 412. — **1873.** Métallurgie du manganèse, 231. — Altérations des alliages monétaires, *Péligot*, 647. — La trempe du fer et la régénération du fer brûlé, *Caron*, 1101. — **1874.** L'acier pour canons, *Frémy*, 265. — Le raffinage des fontes, *Knowles*, 334. — Bronzes japonais et chinois, 390. — La coulée du lingot de 250 kilogrammes de platine de la Commission du mètre, 669. — **1875.** Les étamages plombifères, *Fordoz*, 634. — **1876.** L'aluminium, rapport *Hofmann*, 794.

*
* *

1877. Fers, fontes, aciers, émaillage, rapport *Hofmann*, 268-380. — Etudes sur les fers et aciers, *Gruner*, 329. — Causes de détérioration des chaudières à vapeur, 450. — Zinc et cadmium, rapport *Hofmann*, 869. — Action des solutions salines sur les métaux, *Wagner*, 1275. — **1878.** Le platine et les métaux qui l'accompagnent, le tungstène, rapport *Hofmann*, 59. — Métallurgie du nickel, 184. — Conservation du fer par une couche d'oxyde magnétique, 361. Nickel, cobalt, alliages divers, métaux rares, manganèse, rapport *Hofmann*, 468-696. — Le bronze phosphoré, *de Ruolz et de Fontenay*, 1365. — **1879.** Zinc noirci, 311. — Dilatation des métaux à la solidification, 800. — Production du bronze aux Etats-Unis, *Welcome*, 905. — Protection du fer par l'oxyde noir, *Barff*, 1088. — L'azote dans l'acier, *G.-H. Allen*, 1221. — **1880.** Les métaux chauffés dans le vide, *Edison*, 210. — Revêtements d'oxyde magnétique à la surface du fer, *Tweedie*, 232. — Objets massifs en nickel, 541. — Alliages divers de la série fer, acier, fonte, *Gruner*, 581. — Action de l'eau sur les métaux, *X. Roques*, 911. — Le métal de *Spence*, 920. — Le laitier des hauts fourneaux, *Ch. Wood*, 980. — Traitement des pyrites cuivreuses, *X. Rocques*, 1106. — **1881.** Nouveaux bains de nickelage, *Powell*, 894. — Fusion de l'acier au four électrique, *Siemens*, 1064. — Le nickelage des métaux, *Gaiffe*, 1132. — **1882.** Procédés électrométallurgiques de l'usine Christophle, *H. Bouilhet*, 155. — Trempe de l'acier par compression, *Clémandot*, 378. — Métallurgie du cuivre par voie humide, *S. Hunt*, 406. — Nouveaux procédés d'étamage, 518. — Métallurgie du plomb et de l'argent, *A. Guyard*, 773. — **1883.** Revue de métallurgie, 277. — Nickelage galvanique, 1111. — Fabrication de l'aluminium, *W. Weldon*, 1128. — **1884.** Industrie de l'iridium, 1170. — **1885.** L'oxygène dans les métaux et les alliages, *Ledebur*, 728. — Incrustation des statues de bronze, 809. — Fourneaux électriques pour la réduction, *Sterry-Hunt*, 1288. — **1886.** Applications de l'électricité à la métallurgie, *Vedrinsky*, 875. — Fabrication industrielle de l'aluminium, *D*[r] *Mehner*, 1032.

*
* *

1887. Action des huiles sur les métaux, *Redwood*, 294. — Nouveau procédé de production des métaux alcalins, *Castner*, 367. — Influence des corps étrangers sur les propriétés du cuivre raffiné, *W. Stahl*, 763. — Industrie du tungstène, 786. — Coloration du laiton, 786. — Métallurgie du bismuth, *E. Mathey*, 824. — Fers et aciers manganésés, *Barrett*, 828. — Transparence du fer fondu, *Ramsay*, 1009. — Le manganèse métallique, 1266. — Aluminium et alliages, *E.-D. Self*, 1273. — **1888.** Effets du bismuth sur la ductibilité de l'argent, *Scully*, 122-252-316. — Causes de détérioration des conduits en plomb, *M. Muller*, 129. — Action de l'eau de mer sur la fonte, 241. — Scories de plomb, *M. W. Iles*, 549. — Métallurgie du cuivre, 567. — **1889.** Fabrication de l'aluminium, *Castner*, 147. — Traitement chinois des minerais de cobalt, 149. — Le Deltamétal, 160. — Un nouveau métal, *G. Kruss*, 630-861. — Etudes sur les alliages, *W. Chandeler et R. Austin*, 641. — L'aluminium, *H. Roscoe*, 972. — **1890.** Aciers au nickel. — Revue métallurgique, 73-156-591. — Fabrication électrolytique des alliages d'aluminium, *Dagger*, 357. — Colorations de l'acier trempé, *Turner*, 365. — Bronze au magnésium, 367. — Influence du silicium dans les fers et aciers, *Turner*, 588-921. — Zinc ferrugineux, 926. — Aluminium électrolytique, 1236. — Trempe et durcissement de l'acier, 1248. **1891.** Extraction de l'or, *Mac Arthur*, 262. — Bronzes japonais, 271. — Composition des principales soudures, 272. — Métallurgie du fer, *L. Bell*, 241-374. — Acier à l'aluminium, 610. — Recarburation du fer, *Darby*, 615. — Métallurgie basique du cuivre, *Gilchrist*, 1049. — Extraction de l'or des minerais pauvres au cyanure, 1058. — **1892.** L'aluminium et ses nouveaux alliages, 39. — Fabrication électrolytique du sodium, 272. — Nouveaux alliages divers, 274-576. — Fabrication industrielle des métaux légers, *C. Winckler*, 356. — Le cobalt, 359. — Les ferro-manganèses, 639. — Nouveau procédé de traitement des minerais d'antimoine, 749. — Le rôle de l'oxygène dans le fer forgé, 755. — **1893.** Elimination du soufre des fers ou aciers, 43. — Cyanuration des minerais d'or, 47. — Alliages d'aluminium et d'antimoine, 269. — Alliages de fer et chrome, ou fer et tungstène, *Hadfield*, 281-643. — Action des acides sulfurique et nitrique sur le plomb, *Lunge et Schmidt*, 384. — Variations de composition dans une même coulée de fonte, 939. — Etude chimique du gossan (chapeau de fer), 941. — **1894.** La cyanuration, 55. — Désulfuration du fer, *Stead*, 259. — Revue de métallurgie, 518. — Alliages d'aluminium, 655. — **1895.** Constitution et propriétés des alliages, 35. — Traitement des minerais d'or au Transvaal, 273. — Fonte et alliages d'aluminium, 286. — Métallurgie de l'or, *M. Merle*, 685-773. — **1896.** Rôle des différents éléments associés au fer, *Arnold*, 81. — Revue métallurgique, 190. — Extraction et affinage des métaux par électrolyse, *D. Tommasi*, 507. — Recarburation des fers et aciers fondus, 509. — Aluminium et alliages, 526. — Désargentation électrolytique du plomb, *D. Tommasi*, 641. — L'acier au nickel, 742.

* * *

1897. L'origine du procédé Bessemer, 437. — Les azotures dans l'acier, 440. — Concentration magnétique des minerais de fer, 443. — Fabrication électrolytique du nickel, *T. Ulke*, 450. — **1898.** Cyanuration des minerais aurifères, *Ellis*, 117. — Métallurgie du nickel aux Etats-Unis, *Ulke*, 123. — Revue de métallurgie, cuirasses en acier, 126. — Extraction du zinc, des gaz et fumées, 130. — Aciers au nickel, au cobalt, au manganèse, 410. — Méthodes modernes d'essai du fer et de l'acier, 790. — Galènes argentifères contenant du zinc, 799. — Cyanuration, 802. — Résistance des laitons au laminage, 805. — **1899.** Thermochimie du procédé Bessemer, *Hartley*, 174. — Le convertisseur Tropenas, 189. — Alliages de fer et nickel, 192. — Etude micrographique des fers et aciers, 193. — Le soufflage chaud au convertisseur, 581. — Utilisation des gaz de haut fourneau, 583. — Alliages de plomb et d'étain, 589. — **1900.** Revue de métallurgie, 157. — Traitement des mattes de cuivre au convertisseur, 164. — Industries électrométallurgiques en 1899, *J. Kershaw*, 209. — La métallurgie à l'aluminium, production de hautes températures, *C. Matignon*, 353. — L'aluminium à l'Exposition, 490. — Progrès de la sidérurgie, *Howe*, 502. — Extraction du cuivre par chloruration, *Delplace*, 806. — **1901.** Utilisation des gaz de haut fourneau, 195. — Le four Martin continu, 202. — Traitement des minerais de zinc plombifères, 208. — Emploi de l'aluminium comme conducteur électrique, 339. — Emploi de carbures en métallurgie, 636. — Le magnalium, 640. — **1902.** La marche des hauts fourneaux, *B. Osanne*, 133. — Scories de hauts fourneaux, 817. — **1903.** Elimination du soufre au four à coupole, 431. — Grillage des blendes argentifères, 433. — Le calcium métallique, 829. — Raffinage électrolytique des métaux, 830. — **1904.** La grosse métallurgie à l'exposition de 1900, *A. Lodin*, 41-256-444-602. — Le calcium et le magnésium dans le fer, 52. — Minerais de fer magnétique, 276. — Fabrication continue de l'acier, procédé *Talbot*, 452. — Bains pour la galvanostégie, 487-884. — La métallurgie à l'Exposition de Dusseldorf, 615. — Bains de nickelage, *Grésil*, 675. — **1905.** Etudes métallurgiques diverses, 218. — Emploi technique du nickel carbonyle, 223. — Dépôts électrolytiques de nickel, *Grésil*, 428. — Préparation électrique du fer et de l'acier, *Neuburger*, 516. — Raffinage électrolytique du plomb, 675.

— Formation de précipités peu solubles dans les opérations électrolytiques, 684. — Emploi de l'air sec pour les souffleries de haut fourneau, 691. — Explosions de hauts fourneaux, 695. — Etudes diverses de sidérurgie, 698. — Analyse gazométrique et calcul de la marche d'un haut fourneau, *Ch. Waldeck*, 900. — **1906.** Alliages légers, le magnalium. *E. Barnett*, 69. — Le coke de fonderie, 138-267. — Le minerai de manganèse dans le procédé Martin basique, 282. — L'étain spongieux, *D. Tommasi*, 386. — Préparation électrothermique du fer, *B. Neumann*, 528. Influence de divers éléments sur le recuit du fer, 530. — Conditions de marche et rendement de fours électriques ; Volatilisation des métaux, *A. Minet*, 709. — Nouveaux procédés de désulfuration de la galène, *Moslard*, 789. — Le lithium métallique, 848.

V. — Acides, alcalis, produits de la grande industrie chimique. Electrolyse.

Quelques grands faits dominent l'évolution de l'industrie chimique de 1857 à 1906. En premier lieu, la fabrication de la soude à l'ammoniaque, celle de l'acide sulfurique par le procédé de contact, l'application de l'électrolyse à la préparation de divers produits, les chlorates d'abord, plus tard le chlore et la soude, enfin la production au four électrique de composés binaires, jusqu'alors accessibles seulement comme produits de laboratoire, le carbure de calcium, le carborundum et surtout les azotures métalliques conduisant à la synthèse de composés nitrés. A côté de ces faits principaux, gros de conséquences, il n'est vraiment aucune branche de cette industrie si variée qui n'ait enregistré d'intéressants progrès. Parmi les plus récents, citons la production des gaz liquéfiés, chlore, acide carbonique, acide sulfureux ou fortement comprimés, comme l'oxygène et l'hydrogène électrolytiques ; l'industrie des sels de potasse, née de l'exploitation des gisements salins de l'Allemagne du Nord ; l'industrie des terres rares pour la fabrication des corps incandescents, etc. Les perfectionnements aux anciennes industries présentent tous ce caractère commun, de fournir à meilleur prix des produits de plus en plus concentrés et purs ; ainsi l'acide azotique, les sulfites, permanganates, sels d'alumine, d'antimoine, de chrome, etc. Au reste, un coup d'œil sur la table suivante renseignera le lecteur sur ces transformations mieux qu'aucune énumération forcément incomplète et sommaire.

1857. Historique de l'industrie de la soude artificielle, *E. Kopp*, 1. — Extraction de l'iode du nitrate de soude naturel, *E. Kopp*, 60. — Epuration du phosphore, 7. — Préparation du verre soluble, *J. Liebig*, 263. — **1858.** Industrie de la baryte, *Kuhlmann*, 809-873. — **1859.** Silicatisation, *Kuhlmann*, 89. — Vermillon d'antimoine, *Kopp*, 113. — Acide sulfurique, soude, prussiates, chromates, etc., rapports sur l'Exposition de 1855, *Wurtz*, 137 à 152. — Fabrication du phosphore, *Steck*, 191. — Oxydes de fer et de manganèse comme transporteurs d'oxygène, *Kuhlmann* et *Hervé*, 443. — **1861.** Expériences avec une batterie de 1 000 éléments, *Bunsen*, 14. — Les grandes fabriques anglaises, 545. — **1863.** Fabrication de verre soluble, 20-121. — Corrosion du plomb par l'acide sulfurique, *C. Calvert* et *R. Johnson*, 220. — Progrès de la grande industrie chimique depuis 1851. — Acide sulfurique, etc. — Rapports sur l'Exposition de Londres de 1862, *Hofmann*, 361-401-441-521-561-594 (les hyposulfites), 769 (sels de potasse), 824-865-948. — **1864.** Produits chimiques à l'Exposition de Londres, soufre, acide sulfurique, etc., *Chandelon*, 15-49-266. — Mêmes sujets, rapports *Hofmann*, 97-156 (baryte), 324 (blanc de zinc, céruse, rouge et blanc d'antimoine), 625 (silicates, acide borique, conservation des métaux dans la mer), 747 (produits minéraux divers), 1127. — **1866.** Industrie des salins de l'Hérault, *Balard*, 90-111. — Fabrication du sulfate de soude, condensation de l'acide chlorhydrique, *E. Kopp*, 608. — Utilisation des résidus de préparation du chlore et de la soude artificielle, *E. Kopp*, 641-724.

*
* *

1867. Fabrication du sulfate de soude, *E. Kopp*, 581. — **1868.** Récupération des résidus de manganèse, *Lowthian Bell*, 28. — Résidus de fabrication de la soude et du chlorure de chaux, 241 à 260. — Etudes sur l'électrolyse, *Bourgoin*, 850. — **1870.** Le procédé de régénération du manganèse, *Weldon*, 113. — **1871.** Les produits chimiques à l'Exposition internationale de 1871, *Abel*, 715. — **1873.** Purification de l'acide chlorhydrique, 500. — Les sels de potasse de Stassfurt, *Th. Becker*, 516. — Les progrès de l'Industrie chimique. Conférence de *A. Girard*, 851. — La soude à l'ammoniaque, *Wagner*, 1093. — **1874.** Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne, *E. Kopp*, 195-325-499-681-736-1092. — Le procédé Deacon pour la fabrication

du chlore, *Deacon*, 804. — L'industrie du soufre en Sicile, 816. — La fabrication du chlore, *W. Weldon*, 891. — La soude à l'ammoniaque, *List*, 929. — Préparation des sulfocarbonates, *Gélis*, 1117. — **1875.** Acide sulfurique sans arsenic, 26. — Les pertes d'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique, *Hasenbach*, 68. — Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne, *E. Kopp*, 157-317-472-483-918. — Les pyrites en France, 918. — **1876.** Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne, 22. — Progrès de l'industrie chimique pendant les dix dernières années. Rapport *Hofmann*, trad. *Nœlting*, 28-228-398-461-554. — Dissolution du platine pendant la concentration de l'acide sulfurique, 77. — Acide sulfurique et chlorure de chaux, *A. Favre*, 270. — La concentration de l'acide sulfurique, *Faure* et *Kessler*, 429.

*
* *

1877. Progrès de l'industrie chimique, chromates, *Hofmann*, 31. — Industrie de la soude, *Kingzett*, 1238. — **1878.** Extraction de l'iode en Ecosse, 81. — Revue industrielle, *Nœlting*, 550-679-1119. — Soufre, acide sulfurique, sulfure de carbone, soude, etc., à l'Exposition, *Ch. Kopp*, 724. — Notes sur diverses industries chimiques, *Reverdin*, 745. — Acide fumant, chlore, acide azotique, brome, iode, etc., à l'Exposition de 1878, 912. — Fabrication du chlorure de chaux, *Hurter*, 1075. — **1879.** Réductions électrolytiques, *D. Tommasi*, 117. — Progrès de l'industrie chimique, soude, acides, etc., *Hofmann*, 803. — Revue industrielle, *Reverdin*, 1098. — Fabrication du carbonate de potasse par le procédé Le Blanc, 1149. — **1880.** Fabrication de la soude au moyen de la chaux et du soufre, 899. — Production de l'iode en France et en Ecosse, 915. — Tableau des degrés Baumé favorables pour la cristallisation des sels, 1334. — **1881.** Sulfate de soude par le procédé direct, *Hargreaves*, 244. — Fabrication industrielle du carbonate de potasse, *Engel*, 477. — Fourneaux pour fabrication continue du sulfate de soude, *Mactear*, 499. — Séparation de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome, *Carnot*, 791. — Industrie de la magnésie, *Schlœsing*, 863. — **1882.** Usages industriels du calcium et de ses dérivés, *T. Bolas*, 344. — Fabrication du brome, 908. — **1883.** Revues industrielles, 183-247-464-589. — L'industrie soufrière en Itatie, 325. — Etat de l'industrie de la soude, *W. Weldon*, 307. — Soude Solvay et soude Le Blanc, *L. Faucheux*, 587. — Fabrication du chlore, *Hurter*, 676. — Les salins de Giraud en Camargue, *Lunge*, 1132. — **1884.** La soude à l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et le chlore, *W. Weldon*, 34. — Oxydation des composés soufrés dans les lessives de soude caustique, *Lunge*, 144. — Falsification des produits chimiques, 207. — L'acide carbonique liquide pour l'industrie, 428. — La grande industrie chimique, *Weldon*, 899. — Revue industrielle, 947-1120-1216. — **1885.** La soude et industries qui s'y rattachent, *Hasenclever*, 150. — La soude et l'acide sulfurique en Angleterre, *Lunge*, 155 — Réactions dans les chambres de plomb, *Lunge* et *Naef*, 339. — Revues industrielles, 663-798. — Régénération du soufre des charrées de soude, *Weldon*, 812. — Utilisation d'acide sulfurique résiduel, 1029. — Origines du procédé de la soude à l'ammoniaque, *L. Mond*, 1155. — **1886.** Exposition industrielle à Londres, *W. Smith*, 183-289. — Revues industrielles, 418-650.

*
* *

1887. Fabrication du chromate de soude, *Walberg*, 121. — Déperdition du chlore actif du chlorure de chaux, 261. — Fabrication de l'hydrate de strontium, 445. — Fabrication du chlorate de potasse à l'aide de la magnésie, 931. — Fabrication de céruse, 1307. — **1888.** Fabrication de l'acide borique, 238. — La soude en Angleterre, *Fletcher*, 320. — Procédé Weldon-Pechiney pour la fabrication du chlore au chlorure de magnésium, *Dewar*, 385. — Même sujet, *Kingzett*, 797. — Fabrication de la soude, *Lunge*, 818. — Déperdition du chlore actif du chlorure de chaux, 921. — Régénération du soufre des résidus de soude, *Chance*, 917. — Les chambres de plomb, *Lunge*, 1078. — Les réactions du procédé à l'ammoniaque, 1411. — **1889.** Fabrication du borax, *Witting*, 157. — Le procédé Solvay, 333. — Nouveaux procédés de fabrication de la soude, *Staveley*, 336. — Thermochimie des procédés de fabrication de la soude, *F. Hurter*, 416. — Fabrication du sulfure de carbone, 530. — Du chlorate de potasse, 730. — Chlore et acide chlorhydrique au moyen du chlorure de magnésium, *Eschelmann*, 783. — Grande industrie chimique à l'Exposition, 842-1094-1222. — Fabrication de l'ammoniaque, *L. Mond*, 1199. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique, *Benker*, 1209-1273. — **1890.** Condensation du gaz chlorhydrique, *Hurter*, 41. — Fabrication de la soude en 1889, *Hasenclever*, 114. — Décomposition électrolytique du sel marin, *Hempel*, 255. — Décomposition des lessives de sulfhydrate par la vapeur d'eau, 257. — La grande industrie à l'Exposition de 1889, *P. Kienlen*, 561. — Nouveaux procédés de préparation du chlore, *de Wilde* et *Reychler*, 1109. — Revue d'industrie chimique, 1136. — **1891.** Notes industrielles, 151. — Le brome aux Etats-Unis et l'industrie de la soude, 699. — Utilisation des lessives de sulfhydrate de calcium, *J. Leith*, 1166. — Appareils de concentration de l'acide sulfurique, *Heraeus*, 1177.

— Préparation électrolytique du phosphore, 1178. — L'industrie du chlore, *Reychler*, 1249. — **1892.** Produits chimiques à l'Exposition de 1889, *P. Kienlen*, 547. — Nouveaux appareils pour concentrer l'acide sulfurique, 663. — Variation de composition de la soude dans le même bloc, 671. — Fabrication industrielle du peroxyde de sodium, *Prud'homme*, 869. — **1893.** Le procédé Weldon, *Lunge*, 221. — Concentration de l'acide sulfurique, procédé *Kessler*, 366. — Production électrolytique du chlore et de la soude, *Cross* et *Bevan*, 400. — Comparaison des divers systèmes de production du chlore, *Townsend*, 789. — Industrie des bichromates alcalins, 931. — **1894.** Récupération du soufre dans le procédé *Chance-Claus*, 46. — Préparations barytiques industrielles, 353. — Fabrication de l'acide azotique, *Guttmann*, 344. — Concentration de l'acide sulfurique, 356. — Le carbonate d'ammoniaque du commerce, *de Koninck*, 420. — Fabrication du chlorate de potasse, 501-926. — L'acide sulfurique aux Etats-Unis, *Lunge*, 917. — Acides minéraux, 921. — Electrolyse des sels fondus, 928. — **1895.** Condensation de l'acide chlorhydrique, *Lunge*, 208. — Fabrication des cyanures, 215. — Acide sulfurique, procédé *Benker*, 321. — Applications de l'électricité dans l'industrie chimique, 407. — Revues industrielles, 417. — Les fours électriques, *Street*, 623. — **1896.** Le sulfate d'alumine, *de Keler* et *Lunge*, 40. — Fabrication électrolytique du chlore et de la soude, *M. Merle*, 321. — Les tours *Lunge-Rohrmann*, 351. — Le chlore et l'acide chlorhydrique obtenus indépendamment de la soude Le Blanc, *N. Caro*, 485-657-802. — L'acide fluorhydrique, 599. — Fabrication du carbure de calcium, *Morehead* et *de Chalmot*, 674.

*
* *

1897. Fabrication perfectionnée des chlorates, *J. Hargreaves*, 37-87. — Nouvelle préparation du carbure de calcium, *H. Marx*, 276. — Fabrication du chlore d'après *Deacon*, *Lunge* et *Marmier*, 362. — Le chlore par catalyse, 371. — Régénération du chlore des lessives de chlorure de calcium, *Jung* et *Steiner*, 372. — Perfectionnements à la tour de Glover, 375. — La soude et l'ammoniaque aux Etats-Unis, 579. — Chlore et soude, procédés chimiques et procédés électrolytiques, *B. Blount*, 589. — Fabrication de sulfocyanures, 595. — Applications de l'électrolyse à la fabrication de produits inorganiques, 635. — **1898.** Différents systèmes d'évaporation des lessives, *P. Kienlen*, 91-110. — Soude à l'ammoniaque, *W Jurisch*, 185. — Construction des tours de Glover, 193. — Formation et composition du chlorure de chaux, *Ditz*, 197. — Fabrication des cyanures, 637. — Composition de la soude caustique commerciale. Résidus de la fabrication de la soude, *Jurisch*, 646. — Industrie chimique à l'Exposition nationale suisse de 1896, *F. Reverdin*, 761-841. — Les bauxites pour la fabrication de l'alun, 860. — **1899.** Production du chlore par le manganite de magnésie, 121. — Electrolyse du chlorure de calcium, 127. — Industrie de l'acide sulfurique en Allemagne, *R. Hasenclever*, 332. — Solutions concentrées d'hypochlorites, *Muspratt* et *Smith*, 337. — Fabrication de la céruse, 344. — Le chlore par le procédé Mond, *Lunge* et *Wegeli*, 353. — Industries électrochimiques, 357. — Fabrication de l'anhydride sulfurique, *Badische Anilin und Soda Fabrik*, 649. — Action de l'acide sulfurique sur les oxydes d'azote, *Lunge* et *Weintraub*, 655. — Fabrication du nitrite de sodium, 668. — La céruse par le procédé *Matthews*, 669. — Fabrication des cyanures, *Conroy*, 827. — Acide azotique, procédé *Valentiner*, 837. — Concentration de l'acide sulfurique dans le fer, 841. — Electrolyse des chlorures alcalins, 883. — **1900.** Développement général de l'industrie chimique, *Lunge*, 5. — Electrolyse des chlorures alcalins, 74. — Prix de revient du carbure de calcium, 85. — Electrolyse avec diaphragmes, *Foerster* et *Jorre*, 368. — Carbure de calcium, *Carlson*, 392. — Les hypochlorites par électrolyse, *Sievertz*, 406. — Régénération de l'acide chromique, 460. — L'acide carbonique liquide, 466. — Industrie de l'acide sulfurique, *L. Pierron*, 561. — Fours électriques continus et discontinus, 755. — Etudes sur l'électrolyse, 760. — **1901.** Produits chimiques à l'Exposition de 1900, *Bernard* et *Gloess*, 5-65-289-353-545-673. — Industrie des produits inorganiques en France, *Guillet*, 81. — Etude comparée des procédés *Guttmann*, *Rohrmann* et *Valentiner*, 238. — Blanchiment de l'acide sulfurique, 406. — Fabrication de l'acide carbonique, 498. — Sulfate de magnésie, 500. — Acide azotique, 504. — Baryte et bioxyde de baryum, 508. — Industrie du soufre en Sicile, 510. — L'industrie électrochimique, *J. Wilson-Swan*, 737. — **1902.** Acide nitrique, brome, sulfate d'alumine, 23. — Influence des anodes dans l'électrolyse, *Foerster*, 41. — Acide sulfurique par le procédé de contact, *Knietsch*, 289. — Action de l'acide fluorhydrique sur le plomb, 307. — Le lithopone, 309. — Comparaison de divers procédés de fabrication de l'acide sulfurique, 523. — Eau oxygénée, 604. — Alumine cristallisée au four électrique, 821. — **1903.** Electrolyse des chlorures alcalins avec anode de charbon, *Sproesser*, 29-190. — Applications de la catalyse dans l'industrie chimique, 171. — Ammoniaque et cyanures du commerce, 182. — Préparation des persulfates, *Muller* et *Friedberger*, 204. — Electrolyse des alcalis en fusion, *Leblanc* et *Brode*, 324. — Anodes en graphite artificiel et en platine iridié, *Foerster*, 341. — Tirage artificiel dans les chambres de plomb, *P. Kestner*, 478. — Monte-acides automatique pour les Glover et les

Gay-Lussac, *Kestner*, 487. — Dosage de l'acidité totale dans le gaz des chambres, *Carpenter* et *Linder*, 490. — Densités de l'acide sulfurique impur et titre réel, *Marshall*, 516. — Le procédé Schrœder pour l'acide sulfurique. Action catalytique de l'oxyde de fer, 739. — Fabrication électrolytique du chlore et des hypochlorites, 815. — **1904.** Résistance des anodes en platine iridié, 149. — Etat actuel de l'industrie de l'acide sulfurique, *Lunge*, 366. — Alun et sulfate d'alumine, *Froegler*, 373. — Concentration de l'acide sulfurique, *L. Kessler*, 557. — Fabrication de l'acide sulfurique, *O. Guttmann*, *Lunge* et divers, 769. — Préparation des chlorates alcalins et du chlorure de zinc, *Friederich*, *Mallet* et *Guye*, 879. — Cyanures, 890. — **1905.** Théorie du procédé des chambres de plomb, *Raschig*, 161. — Origine, transformations et applications du four électrique, *A. Minet*, 241-331-589. — Discussion sur la théorie des chambres de plomb, *Divers*, *Raschig* et *Lunge*, 429. — Pertes en nitrate dans les chambres, *Inglis*, 451. — Le rôle du catalyseur dans le procédé Deacon, *Lévi* et *Bettoni*, 732. — Fabrication du phosphore, 741. Condenseurs pour acides, 747. — **1906.** Théorie du procédé des chambres de plomb, *Raschig*, 91-248. — Acide phosphorique et phosphates, *Th. Meyer*, 205. — Sulfate d'ammoniaque en marche continue, 216. — Progrès de la fabrication électrolytique du chlore et des alcalis, *Neuburger*, 287. — Fabrication électrochimique de l'acide nitrique, *Friederich*, 332. — L'industrie de Stassfurt, 435. — Fabrication et purification de l'acide nitrique, divers auteurs, 437. — Préparation nouvelle du peroxyde de plomb, *Friederich*, *Mallet*, *Guye*, 514. — Attaque du platine par l'acide sulfurique, *Quennessen*, 570. — Le sulfate de soude par le procédé *Hargreaves*, 634. — Nouveaux progrès des chambres de plomb, 670-814. — Le sélénium dans la fabrication de l'acide sulfurique, 803. — Fabrication des principaux produits à base d'aluminium, 823. — Coefficient de migration de l'acide sulfurique, *O. F. Tower*, 826. — Électrolyse des sels de fer, *Karaoglanoff*, 841.

VI. — Céramique, verres, émaux, pierres et gemmes artificielles, couleurs minérales, matériaux de construction, chaux, ciments, ardoises.

> Verum ut opinor, habet novitatem summa, recensque
> Natura est mundi, neque pridens exordia cepit
> Quare etiam quædam nunc artes expoliuntur
> Nunc etiam augescent.
>
> LUCRÈCE, V, 330-333.

« *Le monde, à mon avis, est dans sa première nouveauté* ; *notre civilisation récente* « *ne peut remonter à de lointaines origines puisque, de nos jours, certains arts se perfectionnent et réalisent encore des progrès.* »

Chaufourniers, briquetiers, potiers, céramistes, premiers artisans des plus anciennes civilisations, héritiers d'archaïques industries florissantes dès l'aurore des âges, qu'avez-vous appris de la chimie, depuis un siècle qu'elle existe ? Quels tours de mains nouveaux, quelles formules inédites avez-vous trouvés dans le *Moniteur Scientifique* jeune de cinquante ans ? Dès l'origine, au dire du poète Ausone, le potier fut jaloux du potier son voisin : l'émulation stimulante de l'ingéniosité, la concurrence, levier du progrès, sont nées en même temps que vos industries. Cependant, la concurrence, l'expérience millénaire, la tradition accumulée n'ont pas suffi pour porter vos arts à l'ultime perfection, puisque aujourd'hui nous lisons encore de copieuses études sur les *récents progrès* de la céramique !

Les arts sont solidaires ; les conquêtes des uns ouvrent aux autres des voies nouvelles. La perfection, d'ailleurs, ne saurait s'atteindre, et le progrès n'est que relatif. L'humanité évolue ; elle marche vers un but qui se déplace, et ce que nous appelons progrès n'est qu'une meilleure adaptation à de nouvelles conditions de temps et de lieu.

De fait, ces antiques et traditionnelles industries ont été rénovées, comme beaucoup d'autres, par la chimie, par ses procédés d'expérimentation systématique et de calcul, son esprit d'analyse, en un mot par la méthode scientifique.

Elle leur a enseigné à produire plus économiquement, à mieux choisir et utiliser les matières premières, à réduire les déchets, enfin à tirer un meilleur parti de tous les sous-produits

Les ingénieurs romains, nul ne l'ignore, ont su composer d'excellents ciments ; ils connaissaient des mortiers résistant aux longues intempéries, à l'eau de mer. Cependant, l'industrie moderne des ciments artificiels n'aurait pu naître et ne saurait subsister sans l'aide de l'analyse

chimique. L'architecte chargé de construire, dans l'ancienne Rome, un palais impérial, quelqu'important monument public, ou d'amener dans la métropole les eaux de l'Anio ou du lac Bratiano, faisait cuire sa chaux à Tivoli, tirait son sable de Pouzzoles et y mélangeait une mouture de poteries des Abbruzes, car tels étaient les matériaux que la tradition, basée sur l'observation empirique de ses devanciers, lui désignait comme les plus appropriés au meilleur ciment. Peu importait le coût de la composition. De nos jours, le ciment de Vitruve n'aurait aucune chance d'être accepté, contre le *Vicat* ou la marque *Porte de France*, pour la construction de la moindre maison d'école. Les temps ont marché ; le milieu a changé.

La verrerie, la fabrication des briques, des porcelaines et faïences, en général toutes les branches de la céramique ont été transformées par la substitution aux combustibles végétaux des charbons minéraux et par l'invention de fours plus économiques, fours à récupération, à circulation méthodique, tournants, à sole mobile, etc. C'est, je crois, dans les usines de produits chimiques qu'ont été étudiés et appliqués premièrement la plupart de ces types de fours.

Parmi les industries de ce titre que la chimie moderne a transformées, il convient de citer surtout la fabrication des couleurs minérales qui s'est enrichie d'une foule de pigments nouveaux : les couleurs de chrome, de cadmium, les outremers. Le *Moniteur* leur a consacré au fur et à mesure des études approfondies.

*
* *

1857. Fabrication des pierres artificielles, *Ransome*, 81. — Causes d'altération des pierres, *A. Rochas*, 119. — **1858.** Pierres précieuses artificielles, *L. Rochas et Lecouturier*, 635. — Chaux et ciments hydrauliques, *Kuhlmann*, 667. — Nacre et perles fines, 762. — Ecume de mer, 764. — Emaillage sans plomb, 773. — Outremer artificiel, rapport *Stas*, 800. — Diamants *Dupoisat*, 838. — **1859.** Couleurs minérales vertes et violettes, *Salvetat*, 187. — Ecume de mer artificielle, 395. — Le sulfate de baryte remplaçant de la céruse, 421. — **1860.** Silicatisation des pierres, 750. — Coloration des émeraudes, 841. — **1862.** Fabrication de l'outremer (avec figures), 105 à 116. — Les couleurs vertes arsenicales, 270. — **1863.** Durcissement des pierres, *Kuhlmann*, 653. — Nettoyage des vieux vitraux, 921. — **1864.** Outremer, rapport *Hofmann*, 357. — Conservation des pierres, *Kuhlmann*, 365. — Le chrome, le vert Guignet, rapport *Hofmann*, 598. — **1865.** Les ciments hydrauliques, *Frémy*, 644. — **1866.** Hydraulicité de la magnésie, 130. — La peinture à la chaux, 376.

*
* *

1867. Etudes sur le verre, *Pelouze*, 146-214-257. Les fours annulaires continus, 329. — Le ciment de *Sorel*, 733. — **1869.** Les glaces platinées, *Jouglet*, 609. — **1870.** La pierre à aiguiser, 122. — **1871.** Le verre porcelaine, 415. — Le jet de sable pour le dépolissage du verre, 575. — **1872.** La dévitrification, *Benrath*, 344. — La fabrication du verre, *Siegwart*, 839. — Couleurs arsenicales, 881. — **1873.** Les pierres précieuses artificielles 442. — Le bleu d'antimoine, 1095. — **1874.** Le bleu vitrifié antique, 394. — Le verre dévitrifié, 875. — L'outremer, *Unger*, 949 à 974. — **1875.** Les verres colorés, le rubis de cuivre, *P. Ebell*, 99. — Le verre trempé, 369-776. — **1876.** L'outremer violet, *R. Lussy*, 49. — Le verre trempé, 531-1292. — Progrès des industries chimiques : ciments, mortiers, *Hofmann*, 706. — L'outremer, 1039-1241.

*
* *

1877. Le verre et le cristal chez les anciens, *Peligot*, 93. — La constitution de l'outremer, 906. — Notes sur l'outremer, *Plicque*, 1307. — **1878.** Le verre trempé, 127. — Les outremers, *E. Guimet*, 179. — Constitution de l'outremer, *Philipp*, 509. — Les inconvénients du verre trempé, 954. — Les outremers à l'Exposition de 1878, *Plicque*, 1048. — Dépôt de pellicules métalliques sur verre, *A. Wright*, 1061. — Verrerie ; cristallisation de l'oxyde métallique dans le verre, *P. Ebell*, 1371. — **1879.** Sur l'outremer *Reinhold*, *Hofmann*, 89-785. — Etudes sur le verre, *P. Ebell*, 201. — L'outremer, *Knapp et Ebell*, 542. — Constitution de l'outremer, *R. Rickmann*, 874. — Découverte de l'outremer artificiel, 1218. — **1880.** L'outremer, *Knapp*, 303. — Etamage des glaces, 442. — Les outremers, *Ch. Heumann*, 511-1073. — Masse liante pour meules, pierres à aiguiser, 699. — **1881.** Constitution de l'outremer, *Endemann*, 170. — Etude sur la poterie et la porcelaine, *Church*, 403. — L'outremer, couleurs minérales diverses à l'Exposition de 1878, *Lauth*, 948. — **1882.** L'outremer, *Guckelberger*, 1139. — **1883.** Mortiers hydrauliques, *Landrin*, 136. — Durcissement des pierres au moyen des fluosilicates, *Kessler*, 510. — Fabrication et décoration de la porcelaine, *Ch. Lauth*, 569. — **1884.** Fabri-

cation du vermillon de mercure, *Ditte*, 750. — Fabrication du vermillon en Chine, 1173. — **1885.** Fabrication de l'outremer avec des matières premières japonaises, *K. Iwabuchi*, 511. — Le verre trempé, *F. Siemens*, 683. — Fabrication du vert de chrome, 803. — **1886.** L'outremer par voie humide, *M. Knapp*, 81. — Etude sur les couleurs minérales, *J.-M. Thomson*, 385.

*
* *

1888. Les jaunes de cadmium du commerce, *G. Buchner*, 5. — Etude sur la porcelaine, *Ch. Lauth*, 513. — L'outremer, *H. Rawlins*, 791. — Fabrication du ciment, 903. — Le travail du verre au chalumeau, 951. — Vermillon plombique à l'éosine, 954. — Etude sur la porcelaine, *Ch. Lauth et G. Dutailly*, 1017. — Le ciment de Portland, 1063. — L'outremer par voie humide, *F. Knapp*, 1209. — **1889.** Le pavage en ciment et autres systèmes, *G. Arnodon*, 323. — La cryolithe et son remplacement dans l'industrie du verre, *R. Zsigmondy*, 437. — L'outremer vert, *Szilazi*, 852. — Ocre, terre de sienne et terre d'ombre, *G. Urst*, 932. — **1890.** Les couleurs à la résine, *Müller Jacobs*, 56. — Ecume de mer artificielle, *A. von Loseke*, 97. — Généralités sur les verres, *A. Daum*, 264. — Solubilité des sulfures dans le verre, *R. Zsigmondy*, 270. — L'émail sur brique des Orientaux, 275. — Le durcissement du ciment, *Schiffnerr*, 400. — L'outremer vert, *Dr Szilasi*, 471. — La dévitrification, 1229. — Email et couvertes japonais, 1252. — Verre marbré, 1256. — Emaux exempts de plomb, *Seger*, 1258. — **1891.** Le verre d'optique, 404. — Argenture pour glaces et encre pour verre, 405. — Gravure chimique sur verre, 402. — Le sulfate de chaux dans les ciments, 955. — Dalles et pierres artificielles, 957. — Le sulfure de cadmium, 1173. — Préparation de couleurs chromées, *C. O. Weber*, 1179. — Notes sur l'outremer, *J. Wunder*, 1190. — Le verre opale, 1175. — **1893.** Les couleurs chromées, *G. O. Weber*, 27. — La céruse et le sulfate de plomb, 476. — Des chaux et mortiers, *Letac et Vivien*, 690-777. — **1894.** Fabrication et essais des ciments de Portland et des ciments de scories, 290. — Perfectionnements dans l'industrie du verre et caractéristiques des verres nouveaux, 539. — Essai des ciments hydrauliques, 855.— **1895.** Ciment de Portland par voie sèche, 523. — Revue de céramique, les verres de baryte, 790. — Les verres de couleur, 691.

*
* *

1897. Le jaune et le rouge de chrome, *Amsel*, 56. — La prise des ciments en eau de mer, 527. — Composition et propriétés des argiles, *A. Granger*, 798. — **1898.** Les lustres et glacis à base d'argent, *Zsigmondy*, 355. — Matières premières et sous-produits de l'industrie du verre, 359. — L'accord des pâtes et des couvertes en céramique, *A. Granger*, 385. — Constitution des ciments hydrauliques, *Spencer et Newberry*, 423. — Etudes sur la prise et la résistance des ciments, 432.— La dilatation des verres, 681. — **1899.** Dilatation des pâtes céramiques, *A. Granger*, 5. — Le ciment de scories, 266. — Prise et constitution des ciments et chaux hydrauliques, 276.—Fusibilité des verres, *A. Granger*, 541.— **1900.** Revue de céramique, 273. — La céramique en 1900, *A. Granger*, 656. — Ciments de scories, *Lunge*, 769. — Effets de l'eau salée sur le ciment, 771. — **1901.** Revue de céramique et de verrerie, le verre à bouteilles, 305. — Analyse de l'argile. — Sa dessiccation, 513. — Nouveaux emplois de la pouzzolane, *Leduc*, 633. — Action de l'eau de mer sur les mortiers. — Pouzzolane artificielle, 718. — **1902.** Fusibilité des silicates et borates utilisés en verrerie, *A. Granger*, 81. — Ciments et verres armés, *Granger*, 785. — **1903.** Théorie de la solidification des mortiers, *Zulkowski*, 663. — Les fours tournants pour la cuisson des ciments, 685. — **1904.** Le verre d'aventurine, *Alexander*, 279. — Constitution des ciments hydrauliques, 283. — Le silicate tricalcique dans le ciment de Portland, *A. Meyer*, 293. — Etudes sur les produits réfractaires, 859. — **1905.** Couleurs vitrifiables inoffensives, *Berdel*, 528. — Mesure de l'altérabilité du verre, 533. — Fabrication des pierres artificielles, *Stoch*, 534. — **1906.** Glaçures pour grès, *W. Cheffler*, 887. — Emaillage du fer, 891.

VII. — Chimie agricole, engrais, phosphates; épuration des eaux, utilisation de résidus industriels.

Qu'on me permette de citer ici quelques réflexions de Liebig, le véritable créateur de la chimie agricole. Ce grand esprit avait été frappé de la peine avec laquelle se répandent dans les masses les idées les plus utiles et du long temps nécessaire pour qu'une découverte scientifique reçoive, dans l'application, les développements qu'elle contient en germe. Dans un discours

tenu devant l'Association des agriculteurs allemands, à Munich en novembre 1861, il commente, le lent processus de diffusion des lumières scientifiques (1).

« Ceux qui font leur profit des découvertes de la science sont rarement en position de reconnaître de quelle manière celle-ci augmente leurs forces ou leur fortune.

« La science change et rectifie les idées des hommes ; mais tout progrès intellectuel demande « un long temps pour son développement, et les générations se succèdent avant qu'une vieille er- « reur généralement admise fasse place à une vérité récemment découverte (2).

« Certaines idées agitent toute une population puis disparaissent sans laisser de traces, sem- « blables au rameau d'un arbre qui, mis dans l'eau, pousse des feuilles et des fleurs, mais ne « produit pas de fruits parce qu'il n'a pas de racines. Les fruits dont jouit le temps présent ont « leurs racines dans les générations passées et ce que nous découvrons de vérités nouvelles ne « profitera qu'à nos enfants.

« L'erreur, généralement répandue, n'est pas l'unique cause du long temps qu'il faut pour « qu'une vérité scientifique pénètre les masses. La routine, l'inaptitude à penser, la paresse des « hommes et leur éloignement à faire usage de leur raison sont de non moins grands obstacles.

« Le paysan le plus ignorant sait que la pluie qui tombe sur son tas de fumier, enlève des ma- « tières fertilisantes qui, répandues dans ses champs au lieu d'empester les rues du village, lui « rapporteraient bien des écus. Néanmoins, il voit cela d'un œil indifférent, tout comme a fait « son père, parce que *cela a toujours été ainsi* (3).

« La plus puissante action de la science sur la vie et l'esprit des hommes est si lente, si « exempte de tout bruit et si peu apparente aux yeux, que l'observateur superficiel ne voit pas « comment elle agit et si même elle agit ; mais celui qui examine le fond des choses sait que, « de notre temps, aucun progrès dans le monde n'est possible sans la science. Le reproche « qu'elle n'est pas d'une utilité générale doit s'adresser aux populations, non aux savants qui, « chacun dans leur branche, poursuivent leurs recherches sans en prétendre d'utilité immé- « diate, sans même se préoccuper de l'utilité future de leurs travaux ».

Après avoir démontré la nécessité de restituer au sol les constituants minéraux enlevés par les récoltes, en particulier l'acide phosphorique, Liebig reconnut que les plantes assimilent le phosphore des os broyés ou des cendres d'os avec une extrême lenteur. Il recommanda, en conséquence, de désagréger au préalable les phosphates employés à la fumure. La fabrication des superphosphates est née de là. On sait le dévoloppement qu'elle a pris et l'importance économique des engrais chimiques.

Quelques épisodes de la lutte contre le phyloxéra, qui a été suivie en détail dans la partie du Journal consacrée aux séances de l'Académie, se trouvent relatés dans ce chapitre. De même l'épuration des eaux industrielles ou les eaux résiduelles de différentes industries, les études sur les fumées et sur divers produits intéressant l'économie rurale.

1858. Engrais, amendements, rapport sur l'Exposition de 1855, *Barral*, 615. — Maladies de la vigne, soufrage, 634. — Engrais minéraux, *G. Ville*, 833. — **1859.** Emploi des phosphates comme engrais, 224. — Titrage de l'acide phosphorique, *Tieman*, 348. — **1860.** Théorie de la nitrification, *Millon*, 1019. — La potasse dans les vinasses de betterave, 1095. — **1861.** Le rôle des nitrates dans l'agriculture, *G. Ville*, 6. — Les phosphates rétrogradés, *Bobière*, 405. — **1862.** Les superphosphates, 97. — Le rubidium dans les betteraves, *Grandeau*, 196.— Appli-

(1) *Monit. Scient.*, **1862**, p. 209 et suivantes.

(2) A l'aurore du XIXe siècle, 250 ans après Copernic, le système de Ptolémée était enseigné dans beaucoup d'écoles. Dans ma jeunesse, vers 1866, des atlas, à l'usage des écoles primaires, portaient gravés, en première page, le schéma du système du monde d'après Ptolémée, en comparaison avec celui de Copernic, comme s'il y avait encore eu doute entre deux conceptions.

(3) Déjà Columelle, au 1er siècle de l'ère chrétienne, s'élevait contre cette détestable pratique et conseillait de situer les tas de fumier de façon que les eaux de pluie qui les lavent se répandent ensuite dans les champs et les prairies. Au XXe siècle, le paysan auvergnat — et il n'est pas sans doute le seul — continue à laisser ces eaux s'écouler par les chemins creux.

cations de la chimie à l'agriculture, *Liebig*, 209. — L'agriculture scientifique, *Adam Muller*, 281. — Le guano du Pérou, *Liebig*, 331. — **1863.** L'agriculture épuisante, *Liebig*, 105. — Expériences de Georges Ville sur les engrais, 358. — Les engrais chimiques, 691. — La fécondation des céréales, 772. — **1864.** Conférences agricoles, *G. Ville*, 637-695-776-845-894. — La nitrification en Algérie, *Millon*, 842. — **1865.** Les engrais, rapports de *Hofmann*, 881-939-1010-1040-1081. — **1866.** Enquête officielle sur le malaise de l'agriculture en France, 289-481. — La défense des engrais artificiels, *G. Ville*, 529. — Engrais chimiques, 593. — La découverte des sources par *l'abbé Richard*, 678. — Les engrais artificiels, *Joulie*, 757. — Le topinambour, *G. Ville et Joulie*, 836. — Culture du coton, 839. — Engrais chimiques, 843.

*
* *

1867. Utilisation des résidus industriels, le four Porion, *Nicklès*, 201. — Engrais chimiques, 321. — La défense de M. Georges Ville et de ses engrais chimiques, 369-543. — Critiques des travaux de G. Ville, *Rouhart*, et réponses de G. Ville, 737-810-832. — **1868.** Maladie des vers à soie, 416. — Les engrais chimiques, *G. Ville, Joulie*, 432. — Les eaux de Marseille, 511-599. — Les égoûts de Londres, 641. — Maladies de la vigne, le phyloxéra, 646-797. — Le phosphate rétrograde, *Dussart et Pelouze*, 665. — Les eaux vannes comme engrais, 971. — **1869.** Analyse des terres arables, *F. Jean*, 59. — Agriculture nouvelle, *G. Ville*, 155-243-298. — Ammoniaque et phosphore, *Commaille*, 330. — Les résidus industriels, *Simmonds*, 417-507. — Amélioration de la betterave à sucre, *Dubrunfaut*, 487. — Maladie des vers à soie, contestation des résultats de Pasteur, 701. — **1870.** Le phyloxéra, 196-787. — Le renchérissement de la vie, *G. Ville*, 353 465. — Contamination des rivières, 554. — Les vers à soie, *Pasteur*, 720-767. — Les Allemands reconnaissent la valeur des travaux de G. Ville, 993. — **1871.** Les égoûts de Paris et la plaine de Gennevilliers, 69. — **1872.** Dosage de l'acide phosphorique, *Joulie*, 212-531. — Le phyloxéra, 399-836. — Le phosphate de chaux en Russie, 418. — Analyse des engrais actifs, *Frésénius*, 423. — L'eucalyptus, *F. Papillon*, 553. — **1873.** Dosage de l'acide phosphorique, 65-302-553. — La science agricole, *L. Mussa*, 115-201-231. — La nitrification 147. — Augmentation de l'ammoniaque avec l'altitude *Truchot*, 1065. — **1874.** Les eaux potables, *F. Fischer*, 40-49. — Epuration des eaux de fabrique, *Fischer*, 449. — La lithine dans la Limagne et l'absorption des alcalis par les végétaux, *Truchot*, 548. — Le café, 626. — Infusion et assainissement des cours d'eau, 677. — **1875.** Le phyloxéra, 542-630-972. — L'effeuillage des betteraves *Cl. Bernard*, 1140. — La fumure des pommiers, 1145. — **1876.** Fixation de l'azote atmosphérique, *Truchot*, 79. — Les terres arables d'Auvergne, *Truchot*, 84. — Insuccès du sulfocarbonate contre le phyloxéra, 704. — Les vidanges à Paris, *Lauth*, 1190.

*
* *

1877. Fixation directe de l'azote de l'air, *Berthelot*, 185. — Engrais de potasse, rapport *Hofmann*, 198. — La lutte contre le phyloxéra en Suisse, 544-771. — Le phyloxéra, la résistance de la vigne dans les terrains sableux, 1186. — **1878.** Nitrification, *Schlœsing et Müntz*, 101. — Les insectes nuisibles et la protection des oiseaux, 309. — Culture du quinquina à Ceylan, *J. Laker Mac-Millan*, 839. — **1879.** Rétrogradation des superphosphates, *Joulie*, 859. — La nitrification, *Warington*, 1123. — Phosphate de chaux du Quercy, 1171. — Emploi de l'amblygonite en agriculture, *P. Thénard*, 1175. — **1880.** La nitrification par les bactéries, *Schlœsing et Müntz*, 18. — La potasse dans les argiles, 151. — Utilisation des matières de vidange d'*Hubert*, 441. — La vigne sauvage au Soudan, 1134. — Sur l'application de la chimie à l'agriculture, 1232-1291. – Engrais phosphatés, *Walter*, 1326. — **1881.** Désincrustants et notes diverses, 395. — Sur le rôle de l'acide phosphorique dans les sols volcaniques, 686. — Produits de distillation des vinasses de betterave, 1051. — **1882.** Utilisation de résidus industriels, *L. Faucheux*, 71-171. — Composition des os suivant l'alimentation des animaux, *Weiske et Wildt*, 152. — Les engrais phosphatés, *Walter*, 529. — Résumé des études sur la nitrification, *Warington*, 666. Les amylanes des céréales, *O. Sullivan*, 754. — Les phosphates rétrogrades, *Thomas S. Gladding*, 949. **1883.** Le lavage des laines et ses eaux résiduelles, 634. — Utilisation des cadavres des animaux morts par le charbon, *A. Girard*, 879. — Origine de l'azote combiné à la surface de la terre, *Müntz* et *Aubin* 890. — **1884.** Les fumées d'usine et la végétation, *Schrœder* et *Reuss*, 32. — Les engrais chimiques, *Dr Cohn*, 371. — La déperdition d'azote pendant la fermentation des fumiers, *H. Joulie*, 755. — Etude sur les superphosphates, *E. Aubin*, 886. — Fabrication des superphosphates et des phosphates précipités, *Kienlen*, 995. — La reversion de l'acide phosphorique, *Thomas S. Gladding*, 1029. — Les fosses *Mouras*, 1061. — Le phyloxéra et le sulfure de carbone, 1231. — **1885.** La nitrification, *R. Warrington*, 115. — Le phosphore dans l'économie rurale et domestique, *Dr Wedding et Dr Frank*, 173. — Dosage de l'acide phosphorique par la méthode *Joulie*, 563. — Absorption

de l'azote atmosphérique par les plantes, *Altwater*, 691. — **1886.** L'azote dans le sol cultivé, 56. — La bouillie bordelaise contre le mildew, *Millardet et U. Gayon*, 65. — Utilisation des scories du procédé *Thomas*, 148. — Composition chimique du suint de mouton, *Buisine*, 952. — Valeur agricole du phosphate rétrogradé, *J. Joffre*, 1061. — Dépôt du Nil, *Dawson*, 1120. — La nitrification dans le sol et dans les eaux, *J.-H. Munro*, 1161.

*
* *

1887. Purification de l'eau, *W. Anderson*, 423. — La perte et l'absorption de l'eau par les plantes, *Altwater et Rokwood*, 661.— La nitrification dans le sol, *R. Warrington*, 801. — Préparation de cuivre pour les maladies de la vigne, *Castheļaz*, 874. — **1888.** Combinaison soluble des superphosphates, *H. Otto*, 59. — Engrais naturels et artificiels, *L. Macadam*, 765. — Composition des os suivant l'âge, 1387. — **1890.** Le sulfure de carbone et les sulfocarbonates contre le phyloxéra, *G. Gastine*, 222. — L'assainissement spontané des rivières, *P. Cazeneuve*, 579.— La farine d'os et notes diverses sur les engrais, 701. — **1891.** Les scories de déphosphoration, 1087. — **1892.** Culture des marécages et tourbières, 291. — Superphosphates solubles et insolubles, 292. — Action du sulfate de fer sur les engrais phosphatés. *Cazeneuve et Nicolle*, 334. — Les superphosphates ferrugineux, 453. — Les engrais, rapport 1889, *Ch. Girard*, 704-797. — Progrès de la chimie agricole depuis 1870, 762. — Dosage de l'acide phosphorique et de l'humidité dans les engrais, 901. — **1894.** Dosage de la potasse dans les engrais, 227. — L'eau oxygénée atmosphérique, 241-753. — Epuration spontanée des fleuves, *Bokorny*, 325. — Composition et exigences des céréales, *H. Joulie*, 641-731-807-886. — **1895.** Etude sur le houblon, 579. — **1896.** Rétrogradation des superphosphates, 838.

*
* *

1897. Formation du sucre dans les betteraves, pentosane des tissus végétaux, 243. — Composition du houblon, 392. — Le fer et l'alumine dans les phosphates naturels, 454. — Modifications chimiques pendant la maturation des fruits *C. Gerber*, 651.— Falsification du summac, 851. — Action des eaux résiduaires sur le poisson, 855. — Composition de l'humus, 901. — **1898.** Stérilisation de l'eau par l'ozone, *Andréoli*, 215. — Les graines de maïs, 660. — Eléments nutritifs assimilables par les plantes, 663. — Etude chimique du tabac, *R. Kissling*, 749. — Méthode d'analyse de l'Association allemande des fabricants d'engrais, 811. — **1899.** Essai des eaux industrielles, *L. Vignon et L. Meunier*, 487. — Influence des parasites sur le développement de la betterave, 738. — **1900.** Phosphates d'alumine comme engrais ; conservation du fumier de ferme, 179. — Composition chimique des graines de maïs, *Hopkins*, 605. — Etude sur le fumier d'étable et sur divers engrais, 614. — La chimie du tabac, 629-710. — **1901.** Composition de l'humus, 262. — Fabrication des superphosphates, 265. — Purification de l'eau, 273. — Essais pratiques sur divers engrais, 655. — **1902.** L'azote organique disponible dans les engrais, 54. — Analyse complète des fourrages, 61. — Nitrification, *J.-G. Lipman*, 772. — **1903.** Recherches sur les superphosphates, *Joffre*, 145. — **1904.** Extraction des phosphates insolubles par le citrate d'ammonium, 133. — **1905.** La chimie du tabac, 225. — La chaux et les phosphates insolubles du sol, 230. — Analyse des terres et leur fumure pour la vigne, *Hubert*, 582. — Développement de l'industrie des superphosphates, *M. Klipper*, 769. — Le fumier de ferme, *A. Vivien*, 773. — **1906.** La germination des grains, *J. Effront*, 5. — Matières pectiques dans le raisin, 221.

VIII. — Chimie organique pure.

1858. Action de la chaleur sur les substances neutres organiques, *Gélis*, 468. — **1859.** Préparation de l'acétone, 104. — Les fabriques de produits organiques représentées à l'Exposition de 1855, 166. — Acide picrique et picrates, *Carrey Lea*, 281. — Les peroxydes d'acides, 345. — **1860.** L'acétylène, 711. — Formation de l'acide tartrique avec le sucre de lait, mémoires de Liebig traduits par *Wurtz*, 739. — Les travaux de *Zinin* sur l'aniline, 880. — Nouveau procédé pour la fabrication de l'aniline, *Béchamp*, 897. — **1861.** Sur les isoméries des composés organiques, *Kékulé* et *Beilstein*, 65. — Le benzoate d'iode, *Schutzenberger*, 300. — La paraffine, 565. — **1862.** Histoire de l'aniline, 241. — Acides des résines, pinique, abiétique, laricique, etc., 237. — L'éthérification, *Berthelot* et *Péan de Saint-Gilles*, 458. — Etude des queues d'aniline, *Hofmann*, 805. — **1863.** La chrysaniline et la leucaniline, *Hofmann*, 1. — Fabrication de l'acide picrique, rapport de *Balard*, 153. — La matière colorante du chou rouge, 617. — **1864.** Purification de la benzine et fabrication de la nitrobenzine, *Kopp*, 329.

— Le sulfure de carbone et ses emplois, rapport *Hofmann*, 882. — **1865.** Acides organiques, rapport *Hofmann*, 266. — La benzine, conférence de *Ch. Mansfield*, 433 à 448. — Aniline pure pour la fabrication des couleurs, *Depouilly*, 1032. — Préparation industrielle de l'acide formique, *Lorin*, 1055. — **1866.** La synthèse organique, urée, acide acétique, alcool, *Hofmann*, 79. — Les albumines, *Hoppe-Seyler*, 342. — Les corps aromatiques, *Kékulé*, 603. — Synthèse de la diphénylamine, *Girard, de Laire* et *Chapoteau*, 689. — Synthèse de la benzine avec l'acétylène, *Berthelot*, 587. — Constitution des matières albuminoïdes, *Commaille*, 897 à 914. — L'acide picrique du commerce, *John Casthelaz*, 984.

* * *

1867. La méthode à l'acide iodhydrique, *Berthelot*, 307. — Synthèse du phénol, 310. — Les naphtols, 422. — Distinction des alcools primaires, secondaires, tertiaires, *Lieben*, 629. — **1868.** Electrolyse des acides organiques, *Bourgoin*, 624. — Les xylénols, *Wurtz*, 630. — Constitution de l'acide glioxylique, *Perkin*, 631. — L'orthotoluidine, *Rosenstiehl*, 716. — Condensation du gaz des marais, *Berthelot*, 758. — Notes diverses, médecine et pharmacie, réaction colorée de l'aniline et des toluidines, *Rosenstiehl*, 805. — Chimie organique, travaux allemands, 864. — **1869.** La diphénylamine, *Delaire* et *Girard*, 382. — Histoire de l'urée, *Bouchardat*, 533. — Synthèse des alcools par les éthers chlorés, *Naquet*, 561. — Le toluène, *Rosenstiehl*, 727. — Compte rendu des progrès chimiques, *Naquet*, 756-810. — Le binitro-naphtol, 1094. — Solubilité du soufre dans les huiles de houille, 1147. — **1870.** Préparation et propriétés du chloral, *Personne*, 79. — Brevet Delaire et Girard pour la diphénylamine, 200. — Les éthers de l'acide borique, *Hugo-Schiff*, 305. — Notes de chimie organique, *Kopp*, 372. — Compte rendu des progrès chimiques, *Naquet*, 426-472-515. — L'anthracène, *Græbe* et *Liebermann*, 753. — Glycols aromatiques, *Grimaux*, 869. — **1871.** Cristaux d'albumine, *Lissagaray*, 125. — La diphénylamine, 844. — **1872.** Notes de chimie organique, 170-606. — Découverte de l'aldol, 513. — L'anthracène, *Kopp*, 681. — Conversion de l'aniline en toluidine, *Hofmann*, 849. — **1873.** Migrations intra moléculaires, *Hofmann*, 128. — Dérivés nitrés de la série grasse et autres études de chimie organique, 245-326. — Acides propionique, butyrique et valérianique, *Isidore Pierre* et *Puchot*, 249. — Travail de Tommasi et G. Quesneville sur l'action du zinc et du chlorure d'acétyle sous la direction de *Schutzenberger*, 338. — Les dérivés éthyliques de l'aniline, *Grétillat*, 383. — Les sulfovinates, *Berthelot*, 393. — Travaux allemands, *Reverdin*, 433-529-726-829-922-1015-1105. — Le nitrate de méthyle, 651. — L'iodure de phosphonium, *Hofmann*, 978. — La méthylamine, *Vincent*, 1097. — **1874.** Travaux allemands, *Reverdin*, 34-252-371-634-754-909-1121. — Les alcools siliciques, conférence de *Reynolds*, 125. — Les albumines isomériques, *Béchamp*, 128. — Etude et synthèse de quelques essences, *Hofmann*, essence de cochléaria artificielle, transformation de la coniférine en vanilline, *Tiemann* et *Haarmann*, 564. — Préparation et propriétés de l'acide salicylique, *Kolbe*, 833. — Les paraffines, 868. — **1875.** Travaux allemands, 81-223-503-597. — Le chrysème et le pyrène et leur fluorescence, *H. Morton*, 132. — L'acide vanillique, *Tiemann*, 556. — La fluorescéine, *E. Fischer*, 579. — Préparation de l'acide formique, *Lorin*, 718-1129. — **1876.** Travaux allemands, *Reverdin*, 37-296-365-692-942-1246. — Nitrosamines aromatiques, *O. N. Witt*, 261. — Préparation de l'anthracène, *Macdonald-Graham*, 526. — Acides citrique et tartrique, *R. Warrington*, 561. — Constitution des dérivés de la benzine, *Nœlting*, 801. — La biliverdine, *Thudicum*, 1282.

* * *

1877. La formule de constitution de la benzine, *Méhay*, 96. — Travaux allemands, les phtaléïnes, 53-149. — Synthèse des aldéhydes, *Reimer* et *Tiemann*, 192. — Les hydrazines de *Fischer*, 411. — Travaux étrangers, *Nœlting*, 507-581-1047. — Rapport *Hofmann*, acides organiques, 608. — L'amidon, l'acide acétique, 737. — Le fluorure de bore comme agent déshydratant, *Berthelot*, 852. — Travaux allemands, *Reverdin*, 935. — L'iodure d'amidon, 1181. **1878.** Travaux étrangers, *Reverdin*, 23-291-520-711-985. — Les hydrures de la benzine, *Berthelot*, 34. — Les hydrazines aromatiques, *Fischer*, 433. — L'isomérie des amylènes, 549. — Synthèse de carbures d'hydrogène au moyen de composés fluoborés, fluoboréthylène, 802. — Transformation du valérylène en terpilène, *Bouchardat*, 1393. — Premiers travaux de *Haller* sur le camphre, 1397. — **1879.** Un nouvel acide dérivé du camphre, *Haller*, 23. — Les outremers organiques de *Forcrand*, 145. — Dérivés méthylés des alcaloïdes, 209. — La métatoluidine, *Nœlting*, *Reverdin*, *Monnet*, 439. — Recherches des impuretés de l'acide acétique, *Bardy*, 900. — **1880.** La diméthyle-naphtylamine et la naphtoquinone, *Monnet*, *Reverdin Nœlting*, 209. — Alcool méthylique pur, ses emplois dans l'industrie, *Bardy*, 213. — Altération spontanée de l'acide cyanhydrique, 338. — Les positions α et β dans la naphtaline, *Reverdin*, *Nœlting*, 342. — Revue allemande, *Kopp*, 610-1116-1250. — Travaux étrangers,

Nœlting, 847. — Matières colorantes et glucoside de la graine de Perse, *Liebermann* et *Haarmann*, 851. — Etude sur l'albumine, *Danilewsky*, 1109. — Fabrication de l'acide citrique, 1328. — **1881.** La créosote, *Kopp*, 574. — Préparation industrielle de l'acide formique, *Lorin*, 694. — Une synthèse bizarre de l'urée, *Herroun*, 1056. — **1882.** Fabrication de l'acide formique, *Lorin*, 118. — Alcool triméthylénique, *A. Freund*, 206. — Le chloroforme anesthésique, *Yvon*, 262. — Synthèse au moyen du phénylacétylène, *Bayer* et *Landsberg*, 301. — Un nouvel homologue de la quinoline, *Dœbner* et *Miller*, 303. — Acide oxalique, *Peter*, 474. — Un isomère de l'orcine, *Knecht*, 501. — Acide tétrahydrocinchonique, 503. — Pipéridine, *Schotten*, 505. — Le carbostyrile, *Friedlænder* et *Ostermayer*, 511. — La saccharine de *Peligot*, 520. — Produits de condensation des acides gras diatomiques, *H. de Pechmann*, 644. — Caféine et théobromine, *Maly*, *Hinteregger*, *Andreasch*, 647. — Condensation des bases aromatiques, *O. Fischer*, 651. — Dérivés de la quinoléine, 653. — Transformation des naphtols en naphtylamines, *A. Calm*, 655. — L'anthramine, *Liebermann* et *Bollert*, 658. — Dérivés halogénés de la quinoléine, *La Coste*, 658. — Formation et constitution de la naphtoquinone, *Liebermann* et *Jacobson*, 744. — Le triméthylène, *A. Freund*, 1015. — Acide oxalique synthétique, *Merz* et *Weith*, 1128. — **1883.** Travaux étrangers, 71-370-592-819. — Synthèse des oxyquinoléines, *Skraup*, 90. — Les carbures du pétrole comme source de benzine, de naphtaline et d'anthracène, *Liebermann*, 193. — La résorcine médicinale, *F. Reverdin*, 296. — Préparation de la quinoléine, *R. Bourcart*, 488. — Les synthèses organiques, *Jungfleisch*, 851. — Réactions distinctives des alcools primaires, secondaires et tertiaires, 1064. — **1884.** Travaux étrangers, 115-265-400-787-1102-1201. — Synthèse de la xanthine, *A. Gautier*, 894. — Les acides phéniques du commerce, 1166. — **1885.** Travaux étrangers, 55-27-3439-534-606-894. — L'acridine et ses dérivés, *G. Serracin*, 1242. — **1886.** Travaux étrangers, 346-1244. — Synthèse de l'acide salicylique de Kolbe, *R. Schmitt*, 831. — La saccharine de Fahlberg, *D. Bodenreider*, 871-1057. — Propriétés optiques des acides maliques et tartriques, *L. Bell*, 1148.

*
* *

1887. Sur l'acide phtalique sulfo-conjugué, *A. Rée*, 52. — La phénazine et ses dérivés, 153. — Synthèse au moyen du chlorure d'aluminium, *Anschutz*, 168. — Le salol, 257. — Préparation industrielle de la résorcine, *O. Mulhauser*, 448. — Les homologues de l'aniline et leur séparation industrielle, *O. N. Witt*, 541. — Synthèse de composés à chaînes de carbone fermées, *W. H. Perkin*, 562-673. — Les anilides des glucoses, *W. Sorokine*, 1117. — Les pyrazines, les phénazines et les quinoxalines, *P. Tournayre*, 1384. — Sur l'acide cholique, *F. Mylius*, 1439. — Synthèse de la glucose, *E. Fischer* et *J. Tafel*, 1475. — Les acides sulfocyaniques et cyaniques libres, *P. Klason*, 1477. — **1888.** Réduction fractionnée de l'ortho et de paratoluène, *Miniati*, *Booth* et *Cohen*, 119. — Fabrication de l'alphanaphtylamine, *O. N. Witt*, 149. — Fabrication de la résorcine, *P. Schoop*, 431. — Synthèse de chaînes de carbone fermées, *W. Perkin*, 433-710-1187-1305. — Préparation des salols, *Nencky*, 652. — Les isomères de l'acide tannique, *Hugo Schiff*, 917. — La saccharine, *Ch. Girard*, 937.— Action des aldéhydes sur les phénols, *H. Causse*, 1166. — **1889.** Synthèse de matières sucrées, *Keiser*, 826. — Poids moléculaire des hydrates de carbone, *Brown* et *Morisse*, 1323. — Synthèses dans la série des oxazines, *L. Knorr*, 1424. — **1890.** Synthèse d'amines aromatiques dérivés de la résorcine, *A. Seyewetz*, 240. — La condensation des gaz carburés sous l'influence de l'effluve électrique, *P. Schutzenberger*, 463-571. — Action du sulfure de carbone sur les hydrazones, *Jacobson* et *Schenke*, 475. — Préparation de la phénacétine, *J. Riedel*, 482. — Action du chloroforme sur les phénols, 710. — Synthèse dans le groupe des sucres, *E. Fischer*, 997-1120. — Synthèse de l'acide citrique, *Haller* et *Held*, 1221. — **1891.** Détermination quantitative du méthoxyle, 506. — Le nonaphtène et ses dérivés, 1100. — **1892.** Les isoméries de position dans la série de la naphtaline, 27. — **1893.** La théorie du carbone asymétrique et les travaux sur les sucres de *E. Fischer*, 81-187-434-589. — La transposition des dérivés hydrazoïques, 829. — **1894.** La chimie du naphtalène, *Nœlting*, 178. — Composés de la série du citral, *Tiemann* et *Semmler*, 89. — Sur l'abrastol, *Nœlting*, 257. — Les bases iodiques, *Eliasberg*, 422. — Oxydation à la lumière du phénol, de l'essence de térébenthine, etc., 508. — Propriétés physiques des copals, 701. — Impureté de l'éther officinal, 834. — **1895.** Revue de travaux de chimie organique, 369. — Sur l'ozokérite, 449. — Electrolyse en solutions lactiques, 842. — **1896.** Dissolvants nouveaux, *Gassmann*, 348.

*
* *

1897. Action de l'aldéhyde formique sur l'albumine, *A. Bach*, 157. — Applications de l'électrolyse à la chimie organique, 409. — Rôle des peroxydes dans l'oxydation lente, *Bach*, 479. — Revues de travaux étrangers, 505. — Réduction électrolytique de la nitrobenzine, *Elbs*,

832. — **1898.** Travaux étrangers, la curcumine, 217. — Electrolyse et électrosynthèse des composés organiques, *W. Lœb*, 313. — Bases organiques contenant du mercure, *L. Pesci*, 515. — Nouvelle synthèse du gaïacol, 754. — Oxydation de l'aniline, 829. — **1899.** La formaldoxime, *A. Bach*, 251. — Action de l'acide nitrique sur les combinaisons cycliques, *H. Kuntz, Krause*, 295. — Les dérivés du pyrazol, *Cohn*, 410. — Sur l'amarine, *Scarlata*, 634. — **1900.** Nouvelle méthode de méthylation, *Prud'homme*, 73. — Dérivés halogénés des albuminoïdes, 308. — Préparation de l'acide anthranilique, 465. — **1901.** 25 ans d'études de stéréochimie, 421. — **1902.** Différenciation des albuminoïdes, *J. Effront*, 241. — Synthèse de l'acide tartrique, *S. Zinno*, 493. — Synthèses dans le groupe de la tropine, *R. Willstaetter*, 625. — Formation des diphénylamines, *R. Vidal*, 870. — **1903.** Synthèses dans le groupe de la tropine, *R. Willstaetter*, 155-396-722-793. — Polymérisation du di-isopropényle, *Kondakoff*, 323. — Electrolyse de la naphtaline, 339. — Le carbure de calcium comme matière première organique, *Sandmann*, 522. — **1905.** La fonction mercaptan dans les couleurs sulfurées directes, *R. Vidal*, 25. — Constitution des nitrosodérivés phénoliques, *R. Vidal*, 277. — Réduction électrochimique des cétones et autres composés organiques, 676. — Fabrication et purification de l'acétone, 712. — **1906.** Le bromoforme électrolytique, 296. — Réduction de l'acide oléique en acide stéarique, *J. Petersen*, 301. — L'acide abiétique, 357. — Les polypeptides et les protéines, *E. Fischer*, 473 — Nouvelles cétones dérivées de l'acide valérique, *E. Layraud*, 647.

IX. — Cellulose, bois, papiers, amidon, sucres, gommes, produits alimentaires, fourrages.

Ce sont toutes les industries, toutes les transformations intéressant les hydrates de carbone que nous avons groupées sous ce titre. Le *Moniteur scientifique* a suivi dans ses grandes lignes seulement, le développement de l'Industrie sucrière qui possède ses organes attitrés d'un caractère à la fois scientifique et commercial. Cependant tous les travaux qui ont exercé une influence réelle sur cette industrie, sauf ceux d'ordre purement mécanique, ont été publiés dans ce recueil.

La papeterie, les pâtes de bois, l'encollage des papiers y sont largement représentés. De même toutes les industries alimentaires, conserves de légumes, de viandes, de lait, études sur leurs falsifications, etc.

1857 et **1858.** Conservation des substances alimentaires, procédé d'Appert, *Poggiale*, 193. — Examen chimique des principales espèces de fruits, *Frésénius*, 289. — La panification, 629. — Le sucre à l'Exposition de 1855, 641. — Conservation des bois, *Faucillon*, 798. — **1859.** Composition chimique du bois, 202. — Falsification du lait, 425. — **1860.** Blanchiment du papier, 573. — Décoloration du sucre sans noir, 847. — Conserves de viandes, 1037. — **1861.** Conservation des bois, 262. — **1862.** La Sucrerie en France, *Barral*, 152. — Fécule de marron d'Inde, 313. — Emploi des sulfites en sucrerie, 735. — **1863.** Conservation des fruits, 74. — Application du sulfite de chaux à l'épuration des jus sucrés, 169. — Altérations des œufs, 686. — **1864.** Les viandes de la Plata, 180. — Etudes sur le lait, *Millon et Commaille*, 852. — Amidonnerie et industries annexes, *Chandelon*, 1149. — **1865.** La caséine du lait, *Millon et Commaille*, 562. — Amidon, fécules, rapport *Hofmann*, 729. — Les caves de Roquefort, 780 à 789. — **1866.** Le miel empoisonné, 105. — Imperméabilisation des étoffes et du papier, 237. — La viande des Pampas et l'extrait de viande, 414.

*
* *

1867. Extrait de viande, *Liebig*, 358. — Le lait artificiel et le lait condensé, *Liebig*, 592. — La pâte à papier de bois, 597. — Sucrerie, l'osmose, 1019. — **1868.** Saccharification des matières amylacées, *Dubrunfaut*, 223. — Conservation des bois, 991. — **1869.** Le bois roux, *Frésénius*, 54. — Raffinage des sucres, 386. — Procédé Margueritte pour extraire le sucre des mélasses, *Dubrunfaut*, 544. — Pouvoir rotatoire du sucre pur, *Dubrunfaut*, 584. — Sucrerie, procédé Margueritte, 646. — Les aliments, conférence à la Société des Arts de Londres, *Letheby*, 933-965. — **1870.** Analyse saline des sucres, *Dubrunfaut*, 41. — Progrès de l'industrie des sucres, *Dubrunfaut*. 82-240-401-497. — Extrait de viande, sa falsification, 570. — **1871.** Le lait artificiel du siège de Paris, 82. — Conservation des viandes, 94. — Aliments

pour nourrissons, *Liebig*, 383. — Glucose, 406. — Noir d'os en sucrerie, 411. — Des subsistances pendant le siège de Paris, 461. — Extrait de viande, composition et effets, *P. Muller*, 611. — Pouvoir rotatoire du sucre, *Tuchschmid*, 707. — Le papier au Japon, 816. — Sucrerie, la cuite en grains, *Vivien*, 818. — Préservation des bois, *Richard H. Buel*, 756. — **1873.** Conservation des bois, 73. — La gomme arabique, 397. — Le sucre d'amidon, le glucose, débuts de cette industrie en Alsace, 426. — Analyse des sucres bruts, *Kohlrausch*, 525. — L'extrait de viande, *Pettenkofer*, 700. — Farine de viande pour la nourriture du bétail, 713. — **1874.** L'acide oxalique fabriqué avec la sciure de bois, 99. — Dérivés de l'amidon, amidons solubles, 210. — Fabrication et raffinement du sucre, *P. Lagrange*, 230. — Sucrerie, formation des mélasses, 1066. — **1875.** Notes de sucrerie, 476. — Analyse des fromages, 571. — **1876.** La cellulose et l'hydrocellulose, *Aimé Girard*, 87. — Laiterie et fromagerie en France, 277. — Le café au point de vue chimique, *Commaille*, 779. — Le poivre et ses falsifications, 883.

*
* *

1877. Analyse des sucres, coefficient de pureté, *Casamajor*, 227. — Conserves de petits pois verdis par des sels de cuivre, 325. — Rapport officiel sur les procédés saccharimétriques, *A. Girard*, 357. — Dosage du sucre, 1074. — Rapport *Hofmann* sur le sucre de betterave, 1277. — Fraude du beurre, 1303. — **1878.** Fromages du Cantal, 123. — La fibre vulcanisée, 691. — Rapport *Hofmann*, fibres diverses pour la fabrication du papier, pâte de bois, etc. 753. — Les caves froides et la fabrication du fromage, *Blondeau*, 955. — Composition du lait de l'arbre de la vache, 1028. — **1879.** Absorption de l'eau par les bois, *Maumené*, 23. — Analyse de bananes, 302. — Fraude de la farine, 797. — Crayon à copier, 907. — **1880.** Théorie de la saccharification des matières amylacées, *Dubrunfaut*, 60. — Falsification des substances alimentaires, leur répression par la loi anglaise, 219. — Nouveaux procédés de sucrerie, *L. Faucheux*, 333. — Le pain de viande, *Scheurer*, 431. — Fabrication du fromage de Roquefort, 475. — Falsification des substances alimentaires, la loi allemande, 647-707. — Le beurre factice, margarine, aux Etats-Unis, 722. — Bois et tissus, *A. Martin*, 1246. — Maturation des fromages, *Duclaux*, 1275. — **1881.** Causes de l'altération spontanée des sucres de canne, 189. — Falsification des denrées, 384. — **1882.** Le papier de riz, 77. — Etude sur les sucres, *Soxhlet*, 99. — Alimentation du bétail par les tourteaux, 428. — Lait condensé, 516. — Papier à l'amiante, 519. — Nouveaux composés antiseptiques pour la conservation des substances alimentaires, *F. Barff*, 768. — Les fromages d'imitation, 909. — Le pouvoir rotatoire spécifique du glucose, *H. Gall*, 1201. — **1883.** Falsification des matières alimentaires, *Girard*, 106. — Papier incombustible, 492. — La fermentation panaire, *G. Chicandard*, 927. — Nouveaux procédés de fabrication de la pâte à papier, 1006. — **1884.** Constitution du lait, *E. Duclos*, 382. — Nouvelles méthodes pour la détermination des éléments du lait et de ses falsifications, *Dr G. Quesneville*, 531. — Progrès récents dans l'industrie sucrière, *E. von Lippmann*, 828. — Solutions de Cupro-ammonium pour l'imperméabilisation des papiers et tissus, 1134. — **1885.** Les transformations de l'amidon sous l'influence des acides inorganiques ou organiques, 157. — Falsifications des denrées alimentaires, en particulier du lait, *E. Besnier*, 323. — Les sels de la betterave à sucre, *H. Leplay*, 330. — La cutose *Frémy*, 333. — La distillation sèche du bois, *Seuff*, 737. — Conservation des bois, *S. B. Boulton*, 1135. — Revivification de la baryte employée en sucraterie, *Leplay et Radot*, 1194. — Fabrication du glucose, 1273. — **1886.** Modification du mode de perception de l'impôt sur la betterave, 219. — Recherches sur la betterave, *Leplay*, 935. — Etude sur la mélitose, *B. Tollens*, 1309. — Etude sur les sucres, *Berthelot*, 1338.

*
* *

1887. — Recherche de la farine de blé dans le chocolat, *Pennetier*, 249. — La saccharification de l'amidon, *J. Effront*, 513. — L'amidon de maïs, 792. — Conservation du beurre, 880. — Réaction nouvelle du sucre, *D. Lindo*, 1087. — Les fromages vénéneux, *V. Vaughan*, 1298. — L'endosmose, l'osmose et la dialyse, *Leplay*, 1401. — **1888.** Dosage des sucres réducteurs, *R. Gedult*, 62. — La lévulose, *H. Winter*, 275. — Le caillé de fève ou tofu du Japon, 368. — Analyse du beurre, *B. Warren*, 379. — Dosage des fibres de bois dans le papier, *G. Wurster*, 688. — Le blé et le pain, *M. Popoff*, 826. — La lévulose, *Herzfeld*, 905. — **1889.** L'acide saccharique et la dextrose, *R. Gans et B. Tollens*, 519. — Arabinose, sorbose, etc., 674. — Le lait fermenté, Koumys et Képhir, 1267. — Amidon soluble, 1284. — Influence de la température sur la rotation spécifique du sucre, 1366. — **1890.** La gallisine dans les glucoses commerciaux, 17. — Amidon, dextrine, etc. 164. — Sur l'encollage du papier, *E. Muth*, 605. — Examen microscopique du papier, 613. — Nouveau procédé de blanchiment du papier, 611. — La gomme adragante, 1039. — **1891.** Falsifications du lait, 3, 120. — Dosage de la caséine dans le lait, 478. — Etudes diverses sur les sucres, 855. — La pâte à papier de bois, 1264. — Encollage du

papier à l'albumine, 1269. — Action des alcalis et du bisulfite sur le bois, *A. Hil*, 1279. — **1892.** Dosage de la lignine dans les bois, *Benédikt et Bamberger*, 197. — Injection des bois, 201. — Nouveau dissolvant de la cellulose, *Cross et Bevan*, 202. — Etudes diverses sur les papiers, 203. — Etudes diverses sur les sucres, 211. — Gomme arabique, gomme de pêcher, etc., 207. — **1893.** Méthodes officielles d'analyse des sucres, 304. — Mélasses et produits incristallisables des sirops, 712. — Emploi du bisulfite de chaux en sucrerie, 865. — **1894.** Désagrégation de la molécule d'amidon par la diastase, 81. — Etudes diverses de sucrerie, 125-931. — **1895.** L'abrastol dans les denrées alimentaires, 191. — Revue des travaux récents sur les matières sucrées, *L. Simon*, 241-332-381. — Cendres des matières sucrées, 849.— **1896.** Rendement par les centrifuges, mélasses, etc., 142. — L'isomaltose, *A. Bach*, 241.— Revue de l'industrie sucrière, 382. — Désucrage des mélasses, 770.

*
* *

1897. Etudes diverses sur les sucres, 238. — Matières fermentescibles dans les céréales, *J. Effront*, 270. — Acide phosphorique et potasse dans les fourrages, 461. — Point de congélation du lait, 462. — Etudes sur le malt et la germination, 682. — Etudes sur les sucres, le procédé *Ranson*, 838. — **1898.** Détermination du mouillage du lait, *Villiers et Bertault*, 270. — Etudes diverses sur les sucres, 290. — Inversion du sucre par l'eau, 594. — Méthodes comparées du dosage de l'amidon, 823. — **1899.** La diastase du malt, *P. Petit*, 14. — Hydrolyse de l'amidon par les acides, *H. Johnson*, 283. — Production de sucre et d'amidon dans le malt, *Gruss*, 287. — Industrie de la cellulose, 601. — Viscose et viscoïde, 602. — Sur divers sucres, 730. — Revue de sucrerie ; la cristallisation en mouvement, 911. — **1900.** La maltodextrine, 97. — Incombustibilité et conservation des bois, 407. — Etudes sur la papeterie, 462. — Formation de l'amidon ; action des oxydases, *Gruss*, 527. — L'étain dans les conserves de viande, 716. — **1901.** Constitution de l'amidon, *Syniewski*, 112. — Solutions sulfitiques résiduelles de la préparation de la cellulose, 451. — La triple saturation, 457. — Les mélasses et les résidus de sucrerie, 460. — Composition de la viande de bœuf de différentes régions de France et des colonies, *Bousson*, 597. — Valeur nutritive des viandes, 609. — **1902.** Etudes diverses sur le sucre, 69. — Production de la diastase pendant la germination, 222. — Respiration des grains d'orge, 846. — **1903.** Matières premières pour la fabrication du papier, 435. — Elimination de la silice des lessives de papeterie, 531. — **1904.** Conservation du lait par l'eau oxygénée, *A. Renard*, 39. — Falsification du beurre par l'huile de coco, *A. Muntz et H. Coudron*, 530. — Etudes pratiques sur la diffusion et la saturation des jus sucrés, *Andrlik*, 678. — **1905.** Nouveau constituant du lait, 384. — Dosage de la gliadine dans les farines. — Hydrolyse des fécules, 862. — **1906.** Progrès de la fabrication du sucre, *H. Claassen*, 60. — Action des sulfites sur les bois tannants, 64. — Origine bactérienne des gommes végétales, *Greig-Smith*, 143.

X. — Biochimie, fermentations, vins, alcools, bières, vinaigres.

C'est une partie importante de l'œuvre pastorienne qui passerait sous les yeux du lecteur avec les chapitres de cette rubrique ; toute son œuvre expérimentale et toute la polémique qu'elle a suscitée. Avec la plus complète impartialité, le Dr Quesneville mettait son Journal à la disposition des adversaires de Pasteur, comme Pouchet, Joly et les autres défenseurs des doctrines anciennes qui s'abritaient sous l'autorité du chimiste le plus éminent de l'époque, de Liebig.

C'est là, peut-on dire, que les hétérogénistes ont tiré leurs dernières cartouches, lorsque, vers la fin de la bataille, les membres les plus influents de l'Académie des sciences et de l'Académie de médecine eurent pris parti définitif contre eux. Pasteur répondait, du bec et des ongles. De cette époque de lutte datait l'amitié qui liait le Dr Quesneville à son illustre collaborateur.

On sait les conséquences des découvertes de Pasteur sur toutes les industries de fermentation ; ce n'est plus un simple progrès évolutif qu'ont marqué certaines de ces industries, cependant contemporaines des premières civilisations ; c'est une véritable révolution qu'elles ont subie : la brasserie notamment, la fabrication des alcools d'industrie, des vinaigres.

Quant à l'influence qu'ont eue ses travaux sur la biochimie, la biologie, la médecine, la chirurgie, si profonde et si féconde qu'elle se soit montrée jusqu'ici, elle n'est qu'à son aurore, on peut l'affirmer ; comme l'a écrit Renan, l'immense traînée lumineuse, projetée par ses travaux dans la nuit de l'infiniment petit, servira pendant de longues années de phare et de guide dans

toutes les recherches biologiques. L'école de Pasteur couvre le globe entier de ses ramifications.

La partie polémique de son œuvre se relit sans fatigue encore aujourd'hui. Tous mes contemporains ont conservé le souvenir des batailles, des discussions frénétiques que Pasteur eut à soutenir à l'Académie des sciences, à l'Académie de médecine. Si ces tableautins du mythe universel : la vérité aux prises avec l'erreur ! ont conservé une fraîcheur relative, c'est que l'erreur ici n'était pas celle de la masse ignorante, de l'agnosticisme populaire ; ses champions étaient des savants, quelques-uns de réelle valeur, habiles dans l'expérimention, d'autres simplement « fermes dans la dispute, ne démordant jamais de leur opinion et poursuivant un raisonnement jusque dans les derniers recoins de la logique », tel Thomas Diafoirus !

Il est certain, écrivait un de nos collaborateurs, que nous devons aux objections souvent singulières et saugrenues des adversaires de Pasteur, une série d'expériences ingénieuses qui ont établi la doctrine sur des bases inébranlables. Ce savant a réussi à porter dans le domaine de la biologie et de la médecine, une puissance de démonstration que les sciences de calcul paraissaient seules pouvoir atteindre — mais on peut se demander si le temps employé à réfuter des théories qui nous semblent maintenant de la plus haute fantaisie, n'eut pas été utilisé par lui d'une façon plus profitable ?

Le *Moniteur* a, comme collaborateurs pour les industries de fermentations, un élève de Pasteur, J. Effront, spécialisé depuis de longues années dans l'étude des levures pures et de leurs applications industrielles, ainsi que P. Petit, l'érudit professeur de Nancy.

1857. Alcool de riz, 93. — Vinification, *A. Petiot*, 106. — Différentes espèces de vins au point de vue de la santé et de l'hygiène, *Dr Gaubert*, 233. — L'art de faire et de conserver le vin, *J. Baretta*, 249. — Du coupage des vins, *Dr Gaubert*, 257. — Le vin gallisé, 480. — Nouveau procédé de fabrication de l'alcool, *Weil*, 504. — **1858.** Alcools à l'Exposition de 1855, 648. — La glycérine dans les produits de la fermentation alcoolique, *L. Pasteur*, 661. — Formation de la matière glycogène. *Poggiale*, 744. — **1859.** La science du vin, *A. Luchet*, 17-72. — Vin de Tokay, 306. — Sucrage des vins, 313-353. — Fermentation alcoolique, *L. Pasteur*, 249 et 279. — Maladies des vins, 349. — **1860.** De la génération spontanée, *Pouchet*, 641-718. — Origine des ferments, *Pasteur*, 749. — Vins malades, 756. — Résumé des études de Pasteur, *Wurtz*, 911-935. — Lettres de *Pouchet*, 1004-1080. — Les mucédinées, *Pasteur*, 1067. — **1861.** La génération spontanée, revue par *Pouchet*, 161-508. — Corpuscules organisés en suspension dans l'atmosphère, *Pasteur*, 324. — Origine et fructification de la levure de bière, *Joly et Musset*. — Expériences et vues nouvelles sur les fermentations, *Pasteur*, 585. — **1862.** Falsification des alcools, *Th. Château*, 441. — Transformation du mouvement en chaleur chez les animaux, *H. Lecoq*, 537. — Phénomènes biologiques chez les ferments, 545. — Genèse spontanée de la levure, *Pouchet*, 681. — **1863.** Défense de la génération spontanée, *Pouchet*, 250. — Rôle de l'oxygène dans la destruction des matières animales, *Pasteur*, 386. — Défense de la génération spontanée, *Joly*, 481 à 493. — La saveur des vins, 667. — Les gaz des vins, 675. — Les mycodermes, *Blondeau*, 693-743. — La fermentation, *Dr J. Lemaire*, 809. — Recherches sur la putréfaction, *Pasteur*, 820. — **1864.** Maladies des vins, *Pasteur*, 106. — Le bouquet des vins, *Berthelot*, 145. — Corpuscules atmosphériques sur les hautes montagnes, 168. — Des générations spontanées, leçons de *Pasteur*, 398. — Respiration des fruits, 494. — Les vins, *Maumené*, 502. — Querelle des hétérogénistes, 647. — **1865.** Le platrage des vins, 153-233. — Ferments solubles, *Béchamp*, 276. — Travaux chimiques sur les vins, *Pasteur*, 492-557-944. — Industrie des tartres et des verdets, *C. Saint-Pierre*, 827 à 834. — Industrie viticole dans l'Hérault, 949. — La pasteurisation des vins, 1101. **1866.** Pasteurisation, priorité d'*Appert*, 33. — Acide racémique dans les vins, *Pasteur*, 181. — Scheele avait déjà proposé la chaleur comme moyen de conservation du vinaigre, 234. — Théorie de la putréfaction, *Robin*, 337. — Etudes chimiques sur les vins, 460-1051. — Le vin chauffé, — discussions, 753. — Maladie des vers à soie, *Pasteur*, 881-963.

*
* *

1867. Travaux chimiques sur les vins, *Camille Saint-Pierre et A. Pujo*, 471. — **1869.** Le chauffage des vins, 895.— Antériorité d'*Appert*, 1046.— Encore le chauffage des vins, l'opinion de Lavoisier, 1074. — **1870.** Le liquide de *Raulin*, 339. — Etude de Raulin sur la végétation, critiques par *Papillon*, 530. — Fermentation alcoolique de l'acétate de soude, *Béchamp*, 668. — Le vinage, *Bergeron*, 671. — Le vinage, discussions à l'Académie, 725-802-

854-888. — **1872.** Liebig et ses idées sur la fermentation, *Frémy*, 76-99-126-195. — Le chauffage des vins, *Pasteur*, 264. — Fermentations alcooliques, *Mayer*, 291. — Le chauffage des vins, *Vergniette-Lamothe et Pasteur*, 404-653. — Les fermentations, *Blondeau*, 491. — Etude sur les fermentations, réponse à Liebig par *Dumas*, 744 à 755. — Nouveaux procédés de brasserie, *Pasteur*, 765. — Le chauffage pour améliorer les vins, 776. — Le ferment vinaire à la surface des grains de raisins, 917. — **1873.** Aérage des vins pendant la fermentation, 390. — Etudes sur la bière, *Pasteur*, 1064, — **1874.** Etudes sur la bière, *Pasteur*, 225. — Recherche des corps amers étrangers dans la bière, *Kubicki*, 425. — Fabrication du vinaigre d'alcool, 515 à 530. — La bière, *Graham*, 531-618-757-899-1104. — L'acide prussique dans les eaux-de-vie, 1136. — **1875.** Fermentation et putréfaction au point de vue physiologique, *Blondeau*, 440. — Pasteur résume ses vues sur la fermentation, 359. — La fabrication de la bière au point de vue chimique, *Graham*, 462-613. — Fabrication de la bière, *A. Girard*, 721. — Ferments et fermentation, *Blondeau*, 898-979. — **1876.** Ferments et fermentation, *Blondeau*, 137-428. — Les germes de l'atmosphère, *Tyndall*, et lettre de *Pasteur*, 287. — Les fermentations, *Frémy*, *Pasteur*, *Blondeau*, 428-541-835. — Fermentations visqueuses, *Commaille*, 435-673-772. — La fermentation et la fabrication de la bière, *Blondeau*, 993 à 1012. — Le sucre de malt, son emploi dans la brasserie, *W. Valentin*, 1203 à 1222. — Coloration artificielle des vins, *Ch. Girard*, 1274.

*
* *

1877. La fuchsine dans les vins, dosage des matières sucrées, 75. — Etudes sur la bière de Pasteur, *Graham*, 257. — Nitrification par des ferments organisés, *Schlœsing et Muntz*, 434. — Analyse d'un vin antique, *Berthelot*, 604. — Les alcools de fruits en Russie, 877. — Rapport *Hofmann* : les alcools et les éthers, 995. — **1878.** Analyse des vins, 200. — Rapport *Hofmann*, le vin, la vinification, 326. — Les vins de viande des Chinois, 535. — Fabrication de la bière *Southby*, 624. — Opinion de défunt Claude Bernard sur les fermentations, *Berthelot*, 1015-1016. — Théorie de la fermentation alcoolique d'après Claude Bernard, *Blondeau*, 1032. — Le plâtrage des vins, 1059. — **1879.** Réponse de *Pasteur* à Claude Bernard, 15-25. — Composition chimique de la levure, *Naegeli*, 41. — Discussion Pasteur. — Berthelot au sujet des idées de Claude Bernard, 153-285. — L'alcool de bananes au Venezuéla, 294. — La maltine et la diastase, *Dubrunfaut*, 1194, — **1880.** Berthelot a raison contre Pasteur dans la théorie de la fermentation, 8-12. — La bière, *Dubrunfaut*, 308. — Fabrication des vinaigres au moyen des bactéries, application des théories de Pasteur en Allemagne, 729. — La mère de vinaigre, la fleur de vin et les vins filants, *Schnetzler*, 906. — **1881.** Le salicylage, opinion de Pasteur. 1078. — **1882.** Sur la diastase du Koji, *R. W. Atkinson*, 7. — Nouvelles diastases, *Selmi*, 70.— Désinfection des alcools mauvais goût par l'électricité, *Laurent Naudin*, 81-238.— Le maltose *Dubrunfaut*, 83.— Ferments solubles et insolubles de la digestion gastrique, *A. Gautier*, 419.— Vins mousseux par compression de l'acide carbonique, *Carpène*, 430.— Les vins filants, 453. — Action de l'eau oxygénée sur les ferments figurés ou non figurés, *Paul Bert et P. Regnard*, 680.— Mécanisme des fermentations putrides, *A. Gautier et A. Etard*, 694. — La tolérance des vins plâtrés, *Nencki*, 757.— **1883.** Réduction des sulfates par les sulfuraires, *Planchud*, 124.— Désinfection des alcools mauvais goût par l'électrolyse, *L. Naudin*, 862. — **1884.** La dégénérescence de la levure, ses causes, ses remèdes, *J. C. Jacobsen*, 1163. — Leçons sur la fermentation, *W. N. Hartley*, 1163. — **1885.** Leçons sur les fermentations, *W. N. Hartley*, 42-251. — Influence des phosphates sur les moûts de fermentation, *Salamon et de Ver Mathew*, 954. — Composition des eaux pour les industries de fermentation, *H. Schwarz*, 997. — Les germes de levure dans la bière en bouteille, 1290. — Cristallisation du sucre dans les liqueurs, 1291. — **1886.** Les microorganismes de l'eau, *Percy-Frankland*, 32. — Composition des eaux-de-vie de vin, 339. — Influence du climat sur la fermentation de la bière, *Velten*, 409.

*
* *

1887. Le vin de framboise, *Le Bel*, 217. — Fabrication du vinaigre, 1010. — Fabrication et falsifications de la bière ; levures pures, 1016. — **1888.** Analyse des vins, 569. — Le vin d'orge, *Jacquemin*, 581. — Le plâtrage et le phosphatage des vins, 1082. — Action chimique de quelques micro-organismes, *Warrington*, 1145. — Les levures des vins, *L. Marx*, 1272. — Epuration des alcools, *J. Traube*, 1418. — **1889.** Purification de l'alcool par le procédé *Godefroy*, 40. — Fermentation de divers sucres, galactose, 667. — **1890.** Action des acides minéraux dans la saccharification et la fermentation, *J. Effront*, 449. — La levure de bière, *H. Bungener*, 665-780. — Matières colorantes ajoutées frauduleusement au vin, 689. — Action des acides minéraux dans le maltage et la fermentation, *J. Effront*, 790-1013. — Les ferments du vin, *L. Marx*, 851. — Recherche des impuretés dans l'alcool, *Mohler*, 893. — Etude sur divers sucres et sur les ferments solubles, 1153. — **1891.** Application de l'électricité à la conserva-

tion des boissons fermentées, 53. — Les fluorures et les levures alcooliques, *J. Effront*, 254. — Acides sulfureux et sulfurique dans les vins, *Pabst*, 367. — Le plâtrage des vins, 465. — Analyse et composition des eaux-de-vie du commerce, *Mohler*, 577. — Etude sur les bières et les ferments, 717-1089-1278. — Emploi de l'acide fluorhydrique dans la saccharification, 1095. — Etude sur les levures, *J. Effront*, 1137. — **1892.** La fermentation et les fluorures, *J. Effront*, 81. — Epuration continue des alcools, *E. Laurens*, 85. — Notes sur la bière et les fermentations, 446. — Les microorganismes et leur rôle dans les transformations chimiques, *Percy-Frankland*, 624. — Les levures du vin, *E. Kayser*, 843. — **1893.** Récents progrès dans la fabrication des alcools d'industrie, 54. — Les industries basées sur la fermentation, *Percy-Frankland*, 161-275. — Etude sur la diastase, *J. Effront*, 266. — Les levures pures, 402. Les microbes acétifiants, 407. — Essai des moûts au maltomètre, 450. — Fabrication du vinaigre, 567. — Assimilation de l'acide carbonique par les plantes, *A. Bach*, 669. — Etude sur la germination des graminées, *H. T. Brown et H. Morisse*, 762-845. — La dénaturation officielle, 803. — Fabrication rapide du vinaigre, *F. Lafar*, 813. — Le vieillissement des vins, *E. Duclaux*, 819. — Le sulfobétanaphtol (abrastol) pour la conservation des vins, 842. — **1894.** Fermentation des mélasses, *J. Effront*, 151. — Les vins mannités, *Gayon et Dubourg*, 300. — Fermentation secondaire de la bière, 485. — Influence des antiseptiques sur les ferments, *Effront*, 561-743. — L'eau oxygénée dans les plantes, *Bach*, 572. — Le bouquet du whisky, 685. — Dosage de l'aldéhyde benzoïque dans les eaux-de-vie, 915. — **1895.** Etude sur les fermentations, eau-de-vie de pommes, 54. — Composition et analyse des eaux-de-vie, *Rocques*, 265. — Fonction fermentative de la levure, *A. Brown*, 325. — Organismes de la fermentation, levures pures, *P. Petit*, 401. — Etude sur les levures, 499. — Amylase, *Effront*, 541-711. — Les alcools dénaturés, 702. — La gomme des vins, 770. — Etudes sur la bière, 798. — **1896.** Méthylène et alcool dénaturé, *Barillot*, 92. — Le vinaigre d'alcool, *Quantin*, 171. — Etudes sur les fermentations, 426. — Analyse et vieillissement des eaux-de-vie, *Lusson*, 785.

*
* *

1897. Réduction des azotates et formation de matières azotées quaternaires dans les plantes, *A. Bach*, 5. — Les matières protéiques du malt, 61. — Le levain lactique, *J. Effront*, 70. — Pouvoir diastasique du malt, 380. — Les levures de vin, *E. Kayser*, 384. — Dénaturation de l'alcool, 389. — L'alcool amylique dans les fermentations industrielles, *L. Gentil*, 568. — Levures fermentant la dextrine, 689. — Etude sur les diastases et l'hydrolyse de l'amidon, 772. — Fermentation alcoolique sans levure, *Büchner*, 904. — Notes diverses de fermentation, 907. **1898.** Réduction, électrolyse et protolyse de l'acide carbonique, *A. Bach*, 241. — Procédés nouveaux de distillerie, *P. Petit*, 244. — Etudes sur les fermentations, 505. — Alcool de bois, *Simonsen*, 508. — Vinaigre de cidre, 584. — L'alcool artificiel, *Fritzche*, 736. — Antiseptiques et ferments non figurés en distillerie, 741. — Tartres bruts et raffinés, lies de vin, *L. Fabre*, 852. — Décoloration des vins et des moûts, *P. Petit*, 877. — Epuration des alcools par le charbon, 880. — Etudes sur la brasserie, 884. — **1899.** Les huiles d'acétone comme dénaturant, 285. — Action hydrolytique et fermentative de la levure, *O'Sullivan*, 671. — Etudes diverses sur la brasserie, 675. — **1900.** Influence des nitrates en brasserie, études diverses sur la bière, 112. — Epuration des alcools par l'air, 525. — Vins Portugais, *Fr. da Silva*, 810. — **1901.** Nouveau milieu pour les anaérobies, *E. Martelly*, 437. — Constituants solubles des feuilles de la vigne, 725. — Essai des vins, 729. — Etudes diverses sur les alcools, 765. — Le *bacillus coli communis*, *A. Harden*, 771. — **1902.** La chaleur de fermentation, *Brown*, 67-225. — Mistelles et vins de liqueur, *Cari-Mantrand*, 587. — Le maltage ; oxydases et bactéries dans les levures et les moûts, 591. — La trempe de l'orge, *M. Luff*, 688. — Emploi du noir en œnologie, *Cari-Mantrand*, 865. — **1903.** Etudes sur la trempe, les enzymes, la diastase, etc., 53. — Nouveau procédé de fabrication de la levure et de l'alcool, *Marbach*, 66. — Le Whiskey, 287. — Détermination chimique du degré alcoolique des vins, *E. Martin*, 570. — La multiplication des levures, *Delbruck*, 601. — La nutrition de la levure, *Stern*, 607. — Etudes sur le malt, 611. — Etudes diverses sur les fermentations et les levures, 687-761. — **1904.** Les enzymes de l'orge en germination ; le malt, *F. Weis*, 161. — La lécithine dans les pépins de raisin et dans les vins, 197. — La lécithine dans les vins, *Rosenstiehl*, 485. — L'amylase, *J. Effront*, 561. — La lipase et la reversibilité de son action, 691. — **1905.** Acclimatation des levures aux antiseptiques, *J. Effront*, 19. — Fermentation de la plante à indigo, 64. — Etudes sur les acides mono-amidés et autres constituants azotés de l'orge et du malt, 136. — Les bactéries dans les opérations industrielles, 145. — Les enzymes de la betterave, 369. — Progrès des industries de fermentation, *O. Mohr*, 372. — Autophagie de la levure, *J Effront*, 485. — La fermentation à la colophane, *J. Effront*, 721. — Respiration et enzymes de la levure, *J. Gross*, 851. — **1906.** L'oxydation dans la cellule vivante, *A. Bach*, 321-549. — Etudes diverses sur les fermentations, 370. — L'amidon soluble de *Lintner*, 379. — Rôle des matières azotées dans la vie de la levure, *Heyduck*, 666. — Sur le pouvoir diastasique, *Ford et Guthrie*, 682

XI. — Corps gras, huiles, savons, glycérine, cires.

Les transformations de la savonnerie durant le dernier demi-siècle ont consisté surtout en applications de graisses nouvelles, huile de coco (coprah), d'arachides et autres matières grasses exotiques plus économiques que les huiles indigènes. Les savonniers, pour la plupart, ne préparent plus leurs lessives, mais reçoivent les alcalis caustiques soit solides, soit en lessives de concentration convenable préparées directement par les fabriques de soude établies près des centres de production. C'est ainsi que Marseille est alimentée par une usine Solvay située en pleine Camargue.

Les graisses extraites par le sulfure de carbone de divers résidus industriels, l'huile de grignons d'olive, par exemple, ont apporté, de leur côté à cette industrie, un contingent de matières premières économiques.

Au point de vue des modifications techniques, la plus importante sans doute est la saponification préalable par l'eau permettant l'extraction plus facile d'une glycérine plus pure. La transformation des acides gras obtenus par cette opération préalable n'est donc plus, à vrai dire, une saponification, mais une simple salification.

La purification de la glycérine est restée une opération délicate. Elle s'obtient par deux procédés : ou bien comme le pratique Price, en Angleterre, on la distille dans le vide, ou bien, comme le fait la fabrique Sarg et Cie, de Vienne, on l'amène à cristallisation et passe à l'essoreuse le magma cristallin obtenu.

On sait que la cristallisation spontanée de la glycérine est un fait extrêmement rare. Il a été observé pour la première fois en l'année 1867. Cette année-là, dans un tonneau envoyé de Vienne à Londres pendant l'hiver, on trouva la glycérine cristallisée. et Crookes montra ces cristaux à la Société chimique de Londres. Depuis, on l'a signalée plusieurs fois : Henninger l'a vu se produire accidentellement dans une fabrique de Saint-Denis (bougie Diamant). Nous-mêmes l'avons observée dans une tourie du laboratoire de Schutzenberger en 1875 ou 76. Une fois formés, ces cristaux disparaissent vers 18° C., point de fusion de la glycérine. Il suffit d'en semer une petite quantité sur de la glycérine en surfusion, convenablement refroidie, pour déterminer la cristallisation de toute la masse. C'est ainsi qu'opèrent Sarg et Cie et quelques fabriques allemandes. Malgré la simplicité théorique de l'opération, la glycérine pure, cependant fort recherchée pour les usages cosmétiques et pour la fabrication de la nitroglycérine, reste encore une rareté commerciale.

A signaler encore, comme fait important pour l'industrie des graisses, la substitution de plus en plus complète des huiles minérales aux huiles végétales ou animales pour le graissage. Les hydrocarbures constituant ces huiles minérales sont chimiquement bien mieux désignés pour les organes de machines tournant à grande vitesse, pour les cylindres de machines à vapeur ou de machines à explosion, que les éthers gras dont sont formés les huiles et graisses ordinaires.

1857. Rapport sur les procédés de saponification de M. Mège-Mouriès, *Chevreul*, 41. — Le savon de ménage et de fabrique. Exposition de 1855, *Balard*, 273. — **1858.** Huiles minérales et végétales de graissage, *Balard*, 686. — **1859.** Action du chlorure de soufre sur les huiles, *Nicklès*, 33-433. — Saponification des huiles par le chlorure de zinc, *Teissié du Mottay*, 204. — **1861.** Huiles à graisser, pyroléines, 21. — Essais dynamométriques sur les huiles de graissage, 29. — Falsification des corps gras, *Th. Château*, 593 à 605. — **1863.** Nouvelle fabrication de savons, 433-703. — **1864.** Fabrication des savons, 913. — Les acides gras à l'Exposition de Londres, 1862. Rapport de *Stas*, 977. — **1865.** Extraction des huiles au sulfure de carbone, *Deiss* contre *Deprat*, 298. — Les procédés de *Mège-Mouriès*, 411. — Les huiles de graissage à l'Exposition de Londres, 694 à 707.

***

1867. Industrie stéarique, cires, 525. — Fabrication rapide du savon, *Bignon*, 950. — Stéarinerie, prix de revient, 1087. — **1869.** Valeur commerciale des corps gras, *Bajon*, 26-127. — Analyses de savons, 798. — **1870.** L'huile de palme, 576. — **1871.** Epuration de l'huile de colza par la vapeur d'eau surchauffée, 32. — Réaction des huiles avec l'acide sulfurique, *Clarke*, 418. — **1872.** Silicate de soude dans les savons, 350. — Analyse des savons, dosage des résines, *F. Jean*, 524. — La margarine, *Mège-Mouriès*, 740. — **1873.** Falsification de la cire, *Donath*, 78. — Huile de semence de coton, 459. — La cire de Chine, 461. — Etude sur les savons, 1025. — Essai des glycérines, *Champion* et *Pellet*, 1036. — **1874.** Les savons mous véritables et les savons de résine, 112. — Le savon dans les industries textiles, 217. — La glycérine cristallisée comme moyen de purification, 222. — **1875.** La margarine aux Etats-Unis, 736. — Savon, décomposition des corps gras neutres, 877. — Produits de décomposition de l'huile de ricin, *E. Neison*, 1075. — **1876.** Essai des huiles commerciales, *Pinchon*, 891.

***

1877. Acide éléomargarique de l'huile de bois, *Cloez*, 85. — Rapport *Hofmann* : les corps gras et la glycérine, 883. — La margarine en pays étrangers, 1082. — **1878.** La saponification sulfurique, *Frémy*, 898. — La stéarinerie à l'Exposition de 1878, *J. Laurens*, 1360. — **1879.** L'ozokérite et la cérésine, *J. Grabowsky*, 675. — Falsification de l'huile d'olive, 908. — Les huiles végétales, description, densité, *Wildstein* et *von Mueller*, 1298.— **1880.** Solubilité des phénols dans les savons, 234. — Distillation des acides gras par la vapeur surchauffée, *Cahours* et *Demarçay*, 321. — Huile de pied de mouton, *Th. Château*, 803. — Epuration des corps gras, *Oct. Allaire*, 807. — **1881.** La graisse de cotonnier, l'huile et les tourteaux de coton, *C. Widmann*, 454. — Falsification des huiles, 790. — Savon et industrie stéarique, 938. — Falsification des huiles grasses par les hydrocarbures, *A.-H. Allen*, 1079. — **1882.** Analyse des savons, *C. Hope*, 78. — La graisse dans les chaudières à vapeur, 517. — **1883.** Les oléates médicinaux, *Dr Squibb*, 282. — Huiles siccatives, *A. Livache*, 299. — **1884.** Transformation industrielle de l'acide oléique en acide palmitique, *Carpenter*, 27. — Etude et analyse des huiles fixes, *H. Allen*, 711. — **1885.** Essai des huiles, méthode de Hübl, *Russel W. Moore*, 796. — Falsification des huiles, *O.-C.-S. Carta*, 1202. — **1886.** Recherches qualitatives des huiles grasses dans les huiles minérales, *L. Lux*, 89. — Etude sur la cire des écorces de quinquina, *O. Hesse*, 165. — Fabrication des savons de toilette, *A. Wright*, 632-721-910. — Cérésine et ozokérite, 647. — Oxydation des huiles, *Livache*, 804.

***

1887. La lanoline, 260. — Falsification des huiles, *Bruce-Waren*, 1101. — **1888.** Les huiles tonnantes, *Benedikt* et *Ulzer*, 139. — Falsification de l'huile d'olive par l'huile de coton, 366. — Action du soufre et du chlorure de soufre sur les huiles, *Bruce-Waren*, 1002. — Oxydation des huiles de lin, 1180. — Action du chlorure de soufre sur les huiles, *Ch. A. Fawsitt*, 1381. — Composition de l'huile de foie de morue, 1487. — **1889.** Etude sur les huiles siccatives, *K. Hazura*, 129. — Dosage de la glycérine dans les lessives de savonnerie, *O. Henner*, 429. — Utilisation des graisses de lavage des laines, 536. — Falsification des huiles végétales, *Paul S. Girard*, 937-1050-1166. — Etude sur les huiles et savons, divers auteurs, 1074. — **1890.** Les huiles de graissage pour machines, *A. Kunkler*, 368. — L'ozokérite, 376. — Analyse de la cire, *Rœttger*, 494. — Le beurre végétal, *F. Jean*, 1116. — La cire d'abeilles, *A.* et *P. Buisine*, 1126. — Etude sur les huiles, 1260. — **1891.** Absorption du brome par les corps gras, 591. — Altération des huiles par l'air et la lumière, *Ballautyne*, 1067. — Le coefficient de graissage des huiles, *Ignace Lew*, 1072. — Préparation de l'huile de lin cuite, *Thorps*, 1081. — Etudes diverses sur les huiles, 1083. — Addition de caoutchouc aux huiles lubrifiantes, 1085. — **1892.** Les huiles pour rouge turc, *Julliard*, *Scheurer-Kestner* et *Wilson*, 98.— Oxydation des huiles à l'air, *R. Kisling*, 124. — **1893.** Les glycérines de savonnerie, 16. — Les cires végétales, 139. — L'huile de pignons d'Inde (Jatropha curcas), 447. — Blanchiment et cuisson des huiles siccatives, *Hartley*, 717. — Huile de capock, 881. — Fabrication des lessives, poudres de savon, etc., 883. — **1894.** Dosage de la résine dans les savons, 281. — Les corps gras du suint, 289. — Analyses et études de graisses, graisse de laine, 836. — **1896.** Graisses alimentaires, 127. — Huiles oxydées, *Bishop*, 259. — Indices d'iode des graisses et des huiles, *Schweitzer* et *Lungwitz*, 535.

***

1897. Le suif végétal de Chine, 282. — Matières insaponifiables des graisses et huiles, *W. Herbig*, 285. — Indices de brome des huiles, 674. — Huiles de bois, 677. — **1898.** Les

huiles d'olive de Portugal, *F. da Silva*, 184. — Recherche des graisses étrangères dans le beurre, graisse de laine, 297. — Les cires d'abeille de Tunisie, *Bertainchaud* et *Marcille*, 533. — Dosage de la glycérine, 577. — Saponification partielle des huiles et graisses, 717. — Huiles pour le graissage, oléonaphtes, *Chenevier*, 785. — **1899.** Absorption de l'oxygène par les huiles siccatives, huiles de bois, huile de noix de paradis, huile de Bankoul, etc., 51. — Point de solidification des paraffines, 173. — L'indice de réfraction dans l'analyse des huiles, *Procter*, 515. — Huiles oxydées, 522. — Théorie de la saponification et études sur diverses huiles, 525. — **1900.** Analyse et constantes des huiles, *A. Tixier*, 16. — L'huile de coton, *Van Kettel*, 154. — Réactions de Becchi et de Halphen pour l'huile de coton, 240. — Etudes sur diverses huiles et corps gras, 244-676. — Huiles d'olives de Tunisie, *Milliau*, *Bertainchand* et *Malet*, 508. — Extraction de la glycérine des lessives de savons, *G. Davis*, 670 — Huiles de graissage, 819. — Utilisation des résidus de l'industrie des huiles minérales, 821. — **1901.** Indice d'iode absolu des corps gras, *Tortelli* et *Ruggeri*, 105. — La graisse d'os, 121. — Analyse de la cire d'abeilles, 127. — Dialyse des glycérines brutes, *R. Auzenat*, 167. — Séparation des acides supérieurs de l'huile d'arachides, *G. Perrin*, 320. — Le chauffage des huiles végétales, *Tortelli* et *Ruggeri*, 365. — **1902.** Chaleur de combustion des huiles, 46. — Action de l'alcoolate de sodium sur les matières grasses, 49. — Huile d'arachides, *Tortelli* et *Ruggeri*, 215. — Poids moléculaires, moyens, des acides et corps gras, *Tortelli* et *Pergami*, 420. — L'huile de capock, *L. Philippe*. 728. — **1903.** Evaporation des glycérines, 294. — Dédoublement fermentatif des corps gras, 573. — Etudes diverses sur les huiles, indices de brome et d'iode, réaction de *Halphen*, 586. — Dosage de la glycérine dans les savons, *E. Martin*, 797. — **1904.** Les huiles d'olives, études diverses sur les graisses, 503. — Dédoublement fermentatif des graisses, des huiles et des éthers, *Braun* et *Behrendt*, 514. — Cire d'abeilles portugaise, 701. — **1905.** Dédoublement fermentatif des corps gras, *E. Hoger*, 301. — Huile d'œillette, huile de lin, de coton, etc , 891.

XII. — Résines, caoutchouc, gutta-percha, vernis, encres, celluloïd, colles, gélatines, photographie.

Les résines et les gommes-résines sont rangées, dans la chimie de Gerhardt, édition de 1860, parmi les *corps à sérier*, c'est-à dire ceux dont les liens avec les espèces chimiques, alors classées et connues, restaient à l'époque totalement ignorés.

Les travaux que Hlasiwetz, puis Wallach, Tschirch et leurs élèves ont poursuivis, depuis une dizaine d'années surtout, sur ces classes de corps ont à peu près élucidé leur composition et leurs fonctions. Presque toutes ces études ont été traduites intégralement pour le *Moniteur Scientifique*.

Ce journal est aussi la source documentaire la plus ancienne et la plus complète sur le caoutchouc et la gutta-percha. Tout ce que les périodiques scientifiques étrangers ont publié d'intéressant sur ces corps singuliers a été reproduit dans nos fascicules, depuis la première étude de Carreyre, sur l'industrie du caoutchouc en 1858, la conférence de J. Collins à la Société des Arts de Londres, les études originales de Blossom, de Burghardt, etc., jusqu'aux derniers travaux, d'allure plus scientifique, des spécialistes modernes, ceux de Henriquès sur l'analyse des caoutchoucs vulcanisés, ceux de J. O. Weber sur la vulcanisation, de Harriès sur les dédoublements de la molécule du caoutchouc.

Le mémoire qui ouvre notre table des matières pour cette classe est intitulé : réutilisation des débris de gutta-percha et de caoutchouc vulcanisé. Problème encore ouvert, après 50 ans, titre que nous retrouvons chaque jour dans les brevets contemporains, à moins qu'il se masque sous l'annonce plus sensationnelle, mais trompeuse de : *procédé de préparation de caoutchouc artificiel !*

La photographie occupe une large place dans les premiers tomes de notre collection. C'est l'époque historique de son premier développement avec des mémoires de Niepce de Saint-Victor, de Crookes, de Poitevin et d'autres pionniers de cette belle application des sciences. Dans la suite les *Revues* qui lui sont consacrées s'espacent jusqu'au moment où les émulsions à base de gélatine et l'invention des plaques sèches par Maddox marquent de nouveaux progrès, portant la sensibilité des plaques à un degré que les premiers opérateurs ne pouvaient soupçonner. La photo-

graphie est un bel exemple de la solidarité des sciences, du mutuel appui qu'elles peuvent se prêter. Née de l'optique et de la chimie, elle a contribué, à son tour, aux progrès de chacune de ces sciences et rendu d'éminents services dans beaucoup d'autres branches du savoir humain. L'astronome lui doit un organe d'observation d'une puissance incomparable. Dans un même coin de ciel, où notre œil armé du meilleur télescope compte des centaines d'étoiles, l'œil photographique, plus pénétrant, en découvre des milliers. Le biologiste lui doit l'analyse des mouvements rapides, la décomposition des mouvements de la marche, du vol des oiseaux. Le micrographe a trouvé en elle l'auxiliaire le plus précieux, infiniment plus précis, plus fidèle, plus rapide surtout que la chambre claire pour fixer la structure d'un métal, l'aspect d'une préparation, etc. Les applications de la photographie aux arts, à la reproduction des images, à la typographie, ne sont pas moins surprenantes ni moins variées.

1857. Réutilisation des débris de gutta-percha et de caoutchouc vulcanisé, 261. — Bromure de cadmium en photographie, 260. — **1858.** Les recherches de Niepce de Saint-Victor, 599. — Vernis, cirages, cires à cacheter, encre d'imprimerie, etc., à l'Exposition de 1855, *Thénard* 780. — Vulcanisation du caoutchouc, 775. — L'industrie du caoutchouc, *E. Carreyre*, 849. — Le caoutchouc aux expositions de 1851 et de 1855. — Rapport *Balard*, 858 et 864. — Progrès de la photographie, 815. — **1860.** Revues de photographie, 5-31-559-581-729-789-1027. — Traitemant des résidus photographiques, 751. — Expériences sur la photographie, *Crookes*, 1060. — **1861.** Photographie des parchemins et peintures du Mont Athos, 13. — La lumière électrique en photographie, *Th. Bemfield*, 167. — Vernis incolores au caoutchouc, 127. — Exposition de photographie à Londres, 236. — L'activité photogénique de la porcelaine insolée, *Niepce de Saint-Victor*, 385. — Exposition de photographie au palais de l'Industrie, 471. — Revue de photographie, 625. — **1862.** Revue de photographie, 65-217-377-629. — **1863.** Revues de photographie, 30-137-390-739-860. — La naissance de la photographie, 69. — **1864.** Photographie au charbon, *Poitevin*, 25. — Revues photographiques, 193-418-553-1122. — **1865.** Revues photographiques, 262-451. — **1866.** Revues photographiques, 43-161-275-433-949. — Photo sur porcelaine, 936.

*
* *

1867. Revue de photographie, 188. — La photographie à l'Exposition de 1867-1009. — **1868.** Revue de photographie, 206-541-913-1121. — Elasticité du liège et du caoutchouc comme ressort, 670. — **1869.** Revue de photographie, 404-917. — **1870.** Revue de photographie, 44-105. — Le caoutchouc, histoire, commerce et production, *James Collins*, 209. — **1871.** La photographie microscopique, 39. — Revue de photographie, 124 (le service des dépêches par pigeons), 195. — Huiles siccatives et vernis, 804. — Etude chimique du caoutchouc et de la gutta-percha, 812-887. — **1872.** Le caoutchouc et la gutta-percha, *Blossom*, 85-232-327-520. — **1874.** Action du gaz d'éclairage sur le caoutchouc, 90. — **1875.** Encres d'aniline, 266-338. — **1876.** Les encres noires, *E. H. Viedt*, 383. — La photographie en trois couleurs, 856.

*
* *

1878. Progrès photographiques ; le collodion sec, photographie en couleurs, 601. — **1879.** Applications de la photographie à la reproduction des plans et dessins, *David Townsend*, 657. **1880.** Le caoutchouc artificiel de *Bouchardat*, 140. — Le celluloïd, 696. — Purification de la gélatine pour ses emplois en photographie, 917. — **1881.** Propriétés du celluloïd, *Bockmann*, 241. — Purification de la gutta-percha, 493. — Etudes sur le celluloïd, 781. — Gommes, résines et cires, *Warnford Lock*, 914. — Solution de caoutchouc pour la photographie et notes photographiques, 982. — Le caoutchouc et la gutta percha à l'Exposition de 1878, *Guibal*, 1091. — Les vernis, encres et cirages à l'Exposition de 1878, 1102. — La gomme Kauri de Nouvelle-Zélande, 1130. — **1882.** Conservation du caoutchouc vulcanisé, 1018. — **1883.** Etudes sur le caoutchouc, *A. Levy*, 211 à 235. — Industrie de la résine dans les Landes, *A. Renard*, 945. — Essence et huile de résine, *A. Renard*, 950. — Préparation de la laque japonaise, rapport consulaire anglais, 1042. — Le soufre doré d'antimoine et l'industrie du caoutchouc, 1179. — **1884.** Sur l'altération du caoutchouc à l'air, *Burghardt*, 31. — Pellicules photographiques sensibles pour les rayons verts, jaunes et rouges, *H. W. Vogel*, 1214. — Quelques réactions du cyanure d'argent, *C. L. Bloxham*, 1244. — **1885.** La caoutchoutine *Barbier*, 868. — Photographie isochromatique, *E. F. Ives*, 985. — **1886.** La gutta-percha de l'arbre de Karité, *E. Heckel* et *E. F. Schlagdenhauffen*, 76.

*
* *

1887. Le chlorure de soufre et la vulcanisation du caoutchouc, *G. A. Fawsitt*, 362. — Les résines à vernis, *L. Simmonds*, 952. — Essai du caoutchouc vulcanisé, *E. Donath*, 970. — Etude sur les sels d'argent et la photographie, *Carey-Léa*, 1090. — Les photosels d'argent, *Carey-Léa*, 1428. — La fabrication du linoléum, 1436. — **1888.** L'image photographique latente et les photosels d'argent, 17. — Essais des cirages, 427. — La gutta des *mimusops* et des *payena*, 870. — **1889.** Etude sur les corps gras, les cires et les résines, divers auteurs, 493. — **1890.** Densité des huiles de résine et de l'essence de térébenthine, *A. Renard*, 469. — Revue de photographie, l'iconogène, etc., 496. — Huile de résine des Landes, *Chenevier*, 685. L'aristol, 1038. — Notes diverses de photographie, 1052. — Photographie orthochromatique, 1045. — **1891.** Analyse des beurres et résines, 940. — Essai des encres au tanin, 962. — Vulcanisation et causes d'altération du caoutchouc, 963. — **1892.** Notes de photographie, 30 — Gutta-percha liquide, 382. — Les substances minérales mélangées au caoutchouc et à la gutta, *Heinzerling* et *Pahl*, 517. — Nouveau révélateur photographique, l'amidol, 814. — Etude sur la fabrication des encres, *E. Diétrich*, 816. — **1893.** Progrès de la photographie en 1891 et 1892, *Eder* et *Valenta*, 370. — Vulcanisation du caoutchouc par la chaleur sèche. *G. A. Fawsitt*, 410. Analyse des caoutchoucs manufacturés, factices employés dans la fabrication du caoutchouc, *Henriquès*, 698 et 706. — **1894.** Impressions photomécaniques, 426. — Vulcanisation du caoutchouc, *G. O. Weber*, 604. — Analyse du caoutchouc manufacturé, 612. — Propriétés physiques des copals, 701. — **1895.** Analyse des vernis, 65. — Impressions photomécaniques, 358-813. — Etude sur le caoutchouc manufacturé, *Henriquès*, 726. — **1896.** Vulcanisation, *C. O. Weber*, 300.

* * *

1897. Revue de photographie, *A. Granger*, 185-561. — Notes photographiques, *Lumière* et *Seyewetz*, 187. — Résinates des métaux lourds, *Amsel*, 290. — Etudes sur les résines, *Tromble*, 666. — Siccatifs solides et liquides, 670. — **1898.** Revues de photographie, les révélateurs, 86-529. — Les copals d'Afrique, *Bottler*, 204. — **1899.** Revues de photographie, 161-701. — Nouveau révélateur, *Lumière frères* et *Seyewetz*, 168. — Essai des dissolutions de caoutchouc, 201. — Tissu caoutchouté, *Mosetig*, 207. — L'iodure mercurique comme renforçateur, 782 — Analyse des caoutchoucs vulcanisés, *C. O. Weber*, 843. — **1900.** Extraction du caoutchouc, *G. Deiss*, 15. — Revue de photographie, 142. — Affaiblisseurs de l'image photographique, *Lumière* et *Seyewetz*, 152. — Le velvril, substitut du caoutchouc, 256. — L'oliban, 288. — La photographie à l'Exposition, 429. — Linoléum et briques de liège, 712-780. — Nature du caoutchouc, *C. O. Weber*, 811. — **1901.** Térébenthine du mélèze et du sapin blanc, *Tschirch* et *Weigel*, 41. — Caractéristiques de quelques copals, 125. — Affaiblisseurs des images argentiques, *L.* et *S.*, 169. — Le caoutchouc, la gutta et la balata à l'Exposition de 1900, *Gerber*, 225. — Revue de photographie, 481. — Comparaison de différents affaiblisseurs, *L.* et *S.*, 752. — **1902.** Extraction du caoutchouc et de la gutta par solvants ou traitements mécaniques, *Gerber*, 161. — Etude de la colophane, *M. Vézès*, 339-426. — Revue de photographie 401. — Théorie de la vulcanisation du caoutchouc, *Weber*, 657. — Altérations des épreuves photographiques, virage au thionate de plomb, 795. — **1903.** Les gélatines chromées, emploi du trioxyméthylène en photographie, *L.* et *S.*, 107. — L'acétone comme révélateur, 257-475-568. — Le caoutchouc de Para, *Harriès*, 314. — Méthode d'essai de la gutta-percha, 321. — Composition de la colophane, *Fahrion* et *Henriquès*, 344. — Formation de la résine dans les conifères, *Tschirch* et *Faber*, 371. — Revues de photographie, destruction du voile photographique 385-800. — **1904.** Etudes sur les caoutchoucs, analyse des caoutchoucs manufacturés, *Harriès* et *Weber*, 201. — Propriétés chimiques de la gutta-percha, *Ramsay*, *miss Chick* et *Collingridge*, 207. — Revue de photographie, 331. — Constitution des révélateurs ; altération à l'air des sulfites de soude ; développement en pleine lumière, *L. Lumière* et *Seyewetz*, 341. — Essais sur les vernis, *A. Tixier*, 413. — Résines du pin sylvestre, du picéa vulgaris, du pin palustre d'Amérique, *Tschirch et divers auteurs*, 424. — Production du rétène à partir de l'acide abiétique, 443. — La colophane d'Amérique ; constitution de l'acide abiétique, *Tschirch et divers auteurs*, 578. — Etude de la colophane, *Fahrion*, 599. — Le borate de manganèse comme siccatif, 700. — La photographie en couleurs, 831. — Analyse du caoutchouc, décomposition du caoutchouc par l'ozone, *Harriès*, 834. — **1905.** Recherches photographiques, *L.* et *S.*, 95-413. — Virage bleu des images photographiques, *R. Namias*, 106. — Revue de photographie, *Granger*, 400. — Récentes études sur le caoutchouc et la gutta-percha, 453. — La galalithe, *Siegfeld*, 544. — Essais sur les vernis, *A. Tixier*, 576. — **1906.** Théorie des vernis, *Coffignier-Tixier*, 106-726. — Nouvelles méthodes photographiques, *A.* et *L. Lumière*, 174. — Décoloration des vernis alcooliques, *R. Namias*, 265. — Colophane d'Amérique, 367. — Revues de photographie, 401-562. — Résines de conifères, 520. — La laque du Japon, *Tschirch* et *Stevens*, 731. — La myrrhe, 754. — Indices de saponification, indices d'iode, etc., des résines, 763. — Couleurs broyées à l'huile et analyse qualitative des peintures, *Dégoul*, 883.

XIII. — Combustibles, éclairage, gaz, goudrons, coke, pétroles, asphaltes, allumettes, poudres, explosifs, pyrotechnie

Ici-bas tout est le produit d'une *substance éthérée*, base commune de plusieurs phénomènes connus sous les noms impropres d'*électricité, chaleur, lumière, fluide galvanique, magnétique*, etc. L'universalité des transmutations de cette substance constitue ce que l'on appelle vulgairement matière.

H. de Balzac (Louis Lambert, 1832.)

Les hasards de notre classification rapprochent sous ce titre ce que le génie inventif de l'homme a produit de meilleur et de pire ! Les découvertes qui ont assoupli et canalisé l'énergie sous ses différentes formes, calorifique, électrique, lumineuse, réalisant de bienfaisants progrès dans la production et la distribution de la chaleur, de la puissance mécanique, de l'éclairage — et, d'autre part, les inventions qui utilisent cette même énergie sous ses modes les plus destructifs ! Singulière antithèse : ces explosifs foudroyants que l'homme applique souvent à des œuvres de destruction et de mort, il sait les employer aussi, artisans dociles et puissants, à ses travaux pacifiques, à creuser des mines, percer l'Alpe massive ou débarrasser un port de récifs dangereux.

Le xixe siècle a réalisé dans la technique de l'éclairage, des révolutions plus importantes que celles des longs âges antérieurs. De la lampe étrusque et de la chandelle de cire ou de résine des civilisations grecques et romaines, jusqu'au quinquet perfectionné, alimenté d'huile de colza, que Lavoisier recommandait vers 1789 pour l'éclairage urbain, le progrès est à peine manifeste. La première moitié du xixe siècle voit les débuts de l'éclairage au gaz, la bougie stéarique, les lampes Carcel à mèche circulaire, à double courant d'air. Vers 1857 la mise en exploitation des pétroles américains marque une nouvelle étape de l'éclairage portatif. Vingt ans après, la bougie électrique Jablochkoff, révèle dans l'arc voltaïque un rival sérieux du gaz pour l'éclairage des voies publiques. A partir de ce moment, les progrès se pressent : Edison crée et rend pratique l'éclairage électrique par incandescence. Le gaz paraît devoir céder le pas lorsque, subitement, son mode d'application se transforme : le manchon d'Auer de Welsbach quintuple son pouvoir éclairant et, depuis une vingtaine d'années la lutte se poursuit, à chances à peu près égales, entre les deux types d'éclairage : le gaz et l'électricité. L'un et l'autre cependant ne rendent en émission lumineuse qu'une fraction infime de l'énergie emmagasinée dans le charbon.

Dans la lampe à incandescence ordinaire, à filaments de charbon, la proportion de l'énergie électrique fournie à l'appareil et rendue sous forme de rayons visibles ne paraît pas dépasser 3 %; elle serait d'environ 6 avec la lampe au tantale, 9 pour l'arc voltaïque ordinaire et 16 % pour l'arc intensif, avec adjonction de terres rares, qui représente, à l'heure actuelle, le dernier cri de ce mode d'éclairage.

Rappelons-nous maintenant qu'un groupe électrogène puissant, bien installé et bien conduit, transforme en courant, recueilli aux bornes de la dynamo, à peine l'équivalent de 12 à 13 % de l'énergie potentielle du charbon brûlé. Il en résulte que le rendement final en lumière, égale à peine $13 \times 0{,}16 = 0{,}0208$, soit 2 *pour cent*, avec l'arc intensif et quelque chose comme 0,4 pour cent, *quatre millièmes*, avec les lampes à incandescence les plus perfectionnées [1] !

(1) Voici les détails du calcul :

Pour un chiffre de calories fournies par la combustion du charbon . . . . =	100,00	calories
On retrouve, à la chaudière, au maximum.	75,00	»
Les machines et dynamos rendent, en courant, environ 17 % de ces 75 calories (75 × 0,17)	12,75	»
Si nous fermons le cycle, en produisant de la chaleur avec une bouillotte électrique qui rend environ 70 %, nous retrouvons en chaleur (12,75 × 0,70), environ	9,00	»
Le courant, utilisé dans une lampe à incandescence intensive, à terres rares rend environ 16 % en rayons visibles, soit l'équivalent de (12,75 × 0,16), environ	2,00	»
Et la lampe à filaments de charbon qui rend 5 ou 6 fois moins donne au maximum.	0,4	»

Le rendement baisse encore de moitié et plus lorsqu'il s'agit de petites installations. On voit combien nous sommes loin d'une utilisation raisonnable du courant électrique, comme générateur de lumière et quel emploi minable nous faisons de l'énergie emmagasinée dans le charbon ! Nous gaspillons notre combustible comme des enfants imprévoyants et insensés (1) !

Dans la grande majorité des appartements parisiens et dans les quatre-vingt-dix-neuf centièmes des habitations rurales et des petites villes, la cheminée, qui rend de 3 à 6 % des calories dégagées par le combustible, est restée l'appareil de chauffage classique. Elle ne peut être considérée cependant que comme une adaptation ornementale du foyer qui chauffait les cavernes de l'homme quaternaire. Pour ne pas s'enfumer, l'homme de Cros-Magnon a dû percer d'un trou le toit de sa grotte. Au cas de chambres étagées, comme on en connaît en maintes régions, il a fallu traverser l'étage supérieur et conduire la fumée par une gaîne en maçonnerie. C'est bien là, dans sa contexture essentielle, la cheminée de nos jours ! Ce n'est qu'en ces vingt dernières années, et lentement, que le chauffage à l'eau chaude ou à la vapeur s'est quelque peu répandu.

Il est d'observation courante que les phénomènes naturels les plus surprenants, les plus utiles pour notre espèce, ne nous frappent plus lorsqu'ils se répètent chaque jour ou seulement lorsqu'ils sont très fréquents. Les bienfaits dont nous jouissons dès notre enfance ne sauraient nous toucher. Pour de semblables motifs sans doute, personne ne s'émerveille plus d'une des plus étonnantes inventions du siècle dernier : *l'allumette chimique*. A peine si le nomade des déserts africains, l'habitant des steppes apprécient encore l'inestimable facilité de se procurer du feu à coup sûr, sans aucune peine, partout et à tous moments. Pour le civilisé c'est un bienfait banal ; il ignore jusqu'au nom de l'inventeur auquel il le doit ! L'antiquité lui eut élevé des statues et dressé des autels. Les poètes eussent chanté sa gloire et symbolisé son nom. Notre temps n'a même pas conservé sa mémoire et les poètes aujourd'hui semblent inhabiles à créer des symboles. L'homme qui a parachevé l'œuvre de Prométhée a passé inapperçu de ses contemporains ; noyé dans la foule anonyme des inventeurs, il n'a trouvé d'autre récompense que l'oubli !

Explosifs. — L'origine de cette industrie est contemporaine des premiers volumes du *Moniteur scientifique*. Notre collection est le seul document de langue française où l'on suive, depuis leurs débuts, l'histoire et la fabrication des explosifs. On sait que la technique des explosifs est devenue vraiment scientifique depuis que l'on connaît la loi qui régit leurs effets, résumée dans la formule simple : « un explosif brûle comme on l'allume ». Les effets mécaniques, les réactions brisantes sont fonctions de l'explosion initiale qui détermine la décomposition dans la masse de l'explosif. Cette découverte primordiale de A. Nobel, date de 1864. Une partie importante des documents concernant les explosifs se trouve dans les pages du Journal consacrées aux brevets. Je rappelle que ceux-ci ne sont pas mentionnés dans notre table.

1857. De l'éclairage au moyen des corps gras, 62-153. — Préparation du phosphore rouge et son emploi pour la fabrication des allumettes, 85. — Production de la houille en Europe, 97. — Valeur relative des différentes qualités de houille, *Andrew Fyfe*, 113-145. — Bougies stéariques, rapport sur l'Exposition de 1855, *Stas*, 207, — **1858.** Consommation de combustible dans les chaudières à vapeur, *de Grétry*, 501. — Allumettes chimiques à l'Exposition, *Stas*, 694. — Allumettes sans phosphore, 704. — **1859.** Allumettes au phosphore amorphe, 339. — **1861.** Poudre blanche et poudre verte, 482. — Glycérine fulminante *Sobrero*, 164. — Les huiles minérales, *E. Kopp*, 289-759. — **1863.** Essais de fabrication de l'alcool avec le gaz d'éclairage, brevets *Castex* d'après les idées de M. Berthelot, 54. — Les pétroles d'Amériques, 132. — Analyses de pétroles, *Pelouze et Cahours*, 308. — Huiles minérales artificielles et naturelles, *Kopp*, 570-612. — **1864.** Graphite *Brodie* à l'Exposition de Londres, 789. — Le

---

(1) Rappellerai-je encore, comme derniers traits à ce tableau, que, dans certaines usines de Westphalie, une forte proportion jusqu'à 30 à 35 % des matières combustibles, existe dans la veine de charbon à l'état de matières volatiles, et qu'il faut évacuer ce grisou par des pompes puissantes avant de remonter le charbon au jour. Partie de la réserve de charbon se brûle sur place pour assurer la ventilation et actionner les élévateurs, et il faut en brûler encore pour transporter le charbon pour l'industrie à pied d'œuvre.

coton-poudre, commission des poudres, *Pelouze et Mauray*, 902 à 912. — Phosphore, allumettes, à l'Exposition de Londres, rapport *Hofmann*, 1057 à 1070. — **1865**. Le coton-poudre, préparation, propriétés, *Blondeau*, 898 à 923. —La poudre à canon, 1059. — **1866**. L'industrie des allumettes chimiques, *Nicklès*, 73. — Des papiers de Bengale, 236. — Découverte de la poudre à canon, 681. — Formules de pyrotechnie, 691 à 701.

*
* *

1867. Houilles, anthracites, cokes à l'Exposition, *Mène*, 516-564-613-723-913-944. — Analyses de divers graphites cristallisés et amorphes, 531. — Gisements de houille dans les Vosges, 950. — **1868**. Les charbons à l'Exposition, *Mène* (*suite*), 31-80-158-228-588 — Effets pernicieux des poëles en fonte, 173. — Le pétrole en Italie, 519. — Explosion de nitroglycérine, 620. — Indicateur de grisou, 648. — Nouvelles armes de guerre, 704. — Chauffage des voitures de chemin de fer, 1089. — **1869**. Etude sur les pétroles, *Deville*, 235. — Les picrates et autres nouveaux explosifs, 305-357-662. — Essence de pétrole, 746. — Explosion de nitroglycérine, 768. — Le chlorure d'azote, *Deville et Hautefeuille*, 843. — Les explosifs, *Abel*, 902. — **1870**. L'explosion de la place de la Sorbonne, affaire *Fontaine*, 5 à 23. — Les lignites en Italie, *Kopp*, 58. — Eclairage par incandescence, 62. — Explosifs de guerre, la torpille, inventée par *Fulton*, 561. — Les bombes au chlorate de potasse à la haute cour de Blois, 748. — Le point d'inflammation des pétroles, 966. — **1871**. Nitroglycérine et dynamite, *Girard, Millot, Vogt*, 58. — Poudres et matières explosibles, *Berthelot*, 40. — La dynamite, *P. Champion*, 91. — La production du salpêtre sous la Révolution, *Berthelot*, 451. — Rapport sur les salpêtres par le Comité scientifique de la défense de Paris, 455. — Eclairage dans l'industrie, *Jouglet*, 553. — Recherches sur les explosifs, *Abel*, 662-725. — Torpilles sous-marines, 737. — **1872**. Le pétrole *Silliman*, 469. — Rapport américain sur les pétroles, *Chandeler*, 962. — **1873**. Les pétroles, *Chandeler* (*suite*), 89-685. — Effets de la dynamite, *Roux et Sareau*, 514. — Nouveau procédé de fabrication de gaz d'éclairage, *Wills*, 672. — Nouveaux explosifs, *Papillon*, 718-748-835. — Effets des explosifs, *Roux et Sarrau*, 1007. — Projectiles à explosion *Champion et Pellet*, 1031. — **1874**. Etude sur les explosifs, *Champion, Pellet* et *Grenier*, 85. — Les explosifs, *Abel*, 595. — Le fulminate de plomb, *Prat*, 605. — Lois de l'inflammation des explosifs, découvertes par Nobel, *Sprengel*, 1031. — **1875**. Théorie des flammes éclairantes, 1103. — **1876**. Nouveaux explosifs A. Nobel, 248. — Le soufre dans le gaz d'éclairage, 1086. — La question des houilles en France et en Angleterre *de Ruolz*, 1167. — Composition chimique des cotons poudre, *Champion et Pellet*, 1272.

*
* *

1877. Le coton-poudre *Abel*, 88. — Pétrole d'Egypte, 295. — Inflammateurs pour torpilles, *Champion et Pellet*, 408. — La benzine dans le gaz d'éclairage, *Berthelot*, 546. — **1878**. Théorie de la formation minérale du pétrole, *Cloez*, 800. — Les explosions de combustibles solides en poussière fine dans l'air, 910. — **1879**. Action des hautes températures sur le pétrole et le goudron de houille, etc., *A. Letny*, 79. — Indicateur de la présence du grisou dans les mines, *Malard et Le Châtelier*, 538. — Formation de la houille, *Frémy*, 773. — Recherches sur les explosifs, *Nobel et Abel*, 958. — Nouvelle lampe à incandescence, *Regnier*, 1019. — Encore les explosifs, *Abel*, 1057. — **1880**. Electricité, ses nouveaux développements pour l'éclairage, 276. — L'essence de pétrole, *A. H. Aller*, 341. — Fabrication de la dynamite, 443. — Produits cristallisés du pétrole, coke du pétrole, etc. *Prunier et David*, 690. — **1881**. Magasinage de la dynamite, 204. — Nouveaux explosifs, 205. — Les fontaines de pétrole, *Poulichambaroff*, 246. — Fabrication industrielle de la nitroglycérine, 894. — Les poussières de charbon dans les explosions des mines, *Abel*, 1024. — **1882**. Risques de l'incendie de l'éclairage électrique, 66. — Le gaz à l'huile de ricin, 80. — Dangers de l'éclairage électrique, 150. — Ondes explosives, *Berthelot*, 209. — Le pétrole et le picène, *Walter*, 508. — Nouveaux explosifs à base de nitroglycérine, *Dean*, 544. — **1883**. Carburation du gaz d'éclairage, 197. — Nouvelle méthode pour déterminer la nature d'inflammation du pétrole, *Léo Liebermann*, 199. — Utilisation des produits volatils de la houille, *Jameson*, 580. — Une explosion de dynamite, 1182. — **1884**. La force des matières explosives d'après la thermochimie, 7. — L'éclairage chez les anciens et chez les modernes, *Léopold Field*, 44-151. — Agents d'éclairages solides ou liquides, *L. Field*, 236. — Progrès de la distillation de la houille, *H. Gall*, 306. — Influence de la température de distillation sur la composition du gaz d'éclairage, *Lewis T. Wright*, 519. — Goudron et ammoniaque du coke métallurgique, 822. — **1885**. Contribution à la chimie de la nitroglycérine, *M. Hay*, 424. — Composition élémentaire de la nitroglycérine, *M. Hay et O. Masson*, 507. — Industrie du pétrole en Russie, *B. Redwood*, 515. — Explosions causées par les poussières, *C. Engler*, 806. — Distillation de la houille, *H. E. Armstrong*, 810. —

Pouvoir éclairant de différents hydrocarbures, *L. T. Wright et P. F. Frankland*, 975. — Emploi de l'électricité pour abattre les fumées, 988. — **1886**. Etude sur les explosifs, *Ch. Monroe*, 32-113. — Dépréciation des produits accessoires de la distillation de houille, 465. — Etude sur le gaz de houille, *G. E. Davis*, 503. — Explosion de mélanges gazeux homogènes, 512. — Emploi des matières explosibles pour le travail des machines *Razouvaïeff*, 883. — La poussière de charbon et le grisou, *Galloway*, 968. — Le naphte de Bakou *Mendélejeff*, 1039. — Etudes de pyrotechnie, *F. Siemens*, 1154. — Le pétrole et ses produits, *Redwood*, 1256-1361.

*
* *

1887. Les pétroles de Russie, *Le Bel*, 99. — La nature chimique de la vaseline, 747. — Le pétrole aux Etats-Unis et au Canada, *B. Redwood*, 1177. — **1888**. Le coton-poudre et le nitrate de soude, *F. Nettlefold*, 310. — Les pétroles allemands, *M. Engler*, 691. — Fabrication des explosifs, *Société Nobel*, 1175. — Fabrication et emploi des explosifs, *O. Guttmann*, 1329. — **1889**. Nouveaux explosifs : poudre Favier, 314-589. — Le gaz d'eau, 385. — **1890**. Etude sur le pétrole, *Mendélejeff*, 195. — Analyse des matières d'épuration du gaz, 199. — Les explosifs sans fumée, *F. Abel*, 337. — Sensibilité des explosifs à la percussion, 346. — Purification du gaz d'éclairage par l'oxygène, 377. — Poudre sans fumée, 622. — Obstruction des conduites de gaz par la naphtaline, *Watson Smith*, 929. — Le gaz d'éclairage, *Dinsmore*, 936. — Formation de la houille et autres combustibles, *W. A. Dixon*, 939. — Epuration des huiles lourdes des goudrons de lignite, 944. — **1891**. — Pétrole aux Indes anglaises, 43. — Inflammation spontanée du charbon, 46. — Etude sur les gaz de chauffage et d'éclairage, 48. — Explosifs de sécurité, *Soupart*, 113. — Le cyanogène dans le gaz d'éclairage, épuration du gaz, 273. — Gélatines explosibles, *Roberts*, 391. — La valeur du charbon, 618. — Notes diverses sur le pétrole, 620. — Paraffine et bitume du goudron de houille, *E. de Boyen*, 949. — Etude sur le gaz d'éclairage, 951. — Déchets d'épuration des huiles minérales, 959. — **1892**. Gaz d'eau et gaz d'éclairage, 362. — Analyse des explosifs nitrés, *G. Sanford*, 826. — Théorie de la combustion de la poudre, 830. — Les charbons bitumineux, 832. — Composition de la fumée, 838. — **1893**. Nouveaux explosifs, 271. — Récupération des sous-produits des fours à coke, 470. — Nouveau four à gaz, 519. — Dangers de la fabrication des explosifs, *O. Guttmann*, 552. — Extraction des cyanures des matières épurantes du gaz, 636. — Les explosifs en 1892, 861. — **1894**. Fabrication de la nitroglycérine et explosifs gélatineux, 208. — Gaz de pétrole, traitement de ses sous-produits, 620. — Fabrication de la poudre sans fumée, 764. — **1895**. Pétroles russes, pétroles américains, *Riche et Halphen*, 30. — Goudron de pin, *A. Renard*, 91. — Progrès de la fabrication des poudres et explosifs, 143. — Les gaz de pétrole, 225. — Synthèse industrielle des hydrocarbures éclairants, 444. — Fusibilité et composition des cendres de houille, 560. — Les explosifs modernes, 639. — **1896**. Observations pratiques sur la fabrication de la nitroglycérine, *Blomen*, 51. — Enrichissement du gaz d'éclairage, 59. — Les pétroles sulfureux, 286-440. — Historique de la poudre sans fumée, 373. — Analyse des asphaltes, 683.

*
* *

1897. Travaux récents sur les explosifs, *M. Merle*, 18-199. — Fabrication des cyanures avec les eaux ammoniacales du gaz, 44. — Historique des procédés d'éclairage par incandescence, 215. — Carburation du gaz d'éclairage, *L. Wilson*, 228. — Les terres rares et l'incandescence par le gaz. — Travaux d'*Auer de Welbsbach*, 257 346. — Poudre de guerre russe, le pyrocollodion, 510. — Explosif de sûreté, 520. — Le gaz dans l'éclairage domestique, 741. — Composition des asphaltes, 755. — **1898**. Stabilité chimique des explosifs nitrés, *O. Guttmann*, 37. — Perfectionnements à la fabrication des poudres sans fumée, *Maxim*, 49. — Fabrication industrielle des nitronaphtalines. — Caractéristiques des poudres de guerre actuelles, 52. — Préparation et purification de l'acétylène, 60. — Action des agents chimiques sur les huiles minérales, 139. — Perfectionnements aux explosifs, *Street*, 495. — Récupération de l'ammoniaque des fours à coke, 653. — **1899**. Le gaz d'huiles lourdes. — Le soufre dans le gaz d'éclairage, 31. — Manchons à incandescence, 47. — Théorie des explosifs de sûreté, stabilité du fulmi-coton et des poudres sans fumée, 140. — Explosifs de sûreté *Guttmann*, 363. — La pyrodialyte, *Turpin*, 373. — Analyse et composition du gaz à l'eau, 496. — Inconvénients de l'acétylène, 509. — Lampes Nernst et lampes Auer, 513. — Sur le fulmi-coton, *Lunge et Weintraub*, 808. — Méthodes officielles d'essai des poudres sans fumée aux Etats-Unis, 820. — **1900**. Stabilité des explosifs nitrés et études diverses sur les explosifs, 313-829. — Les sous-produits des fours à récupération, 320. — Procédé *Dellwik Fleischer* pour la fabrication du gaz à l'eau, 331. — Epuration de l'acétylène, 334. — Combustion de l'acétylène dans l'air suroxygéné, *Bourgerel*, 669. — **1901**. Essai des goudrons pour briquettes, 217. — Le gaz mixte, 253. — Acide sulfhydrique dans le gaz d'éclairage, 259. — Analyse et purification de l'acétylène

brut, *Rossel et Landriset*, 569. — Différences entre les poudres et les explosifs, *Williams*, 588. **1902**. Fabrication du graphite, *Fitzgérald*, 38. — Historique de l'industrie du pétrole à Bakou, 107. — L'éclairage par incandescence, *Auer de Welbsbach*, 117. — Etudes diverses sur le pétrole et le gaz, 119. — Recherches sur la nitrocellulose, *Lunge*, 361-453. — Eclairage par l'acétylène et par incandescence, 444. — Charbons électriques, 826. — Les allumettes phosphorées, 848. — **1903**. Limites de combustibilité, *Pelet et Jomini*, 94. — Stabilité des nitrates de cellulose, 114. — Explosion de protoxyde d'azote, 123. — Composition des benzols, *Frank*, 260. — Production de goudron et d'ammoniaque avec les gaz de hauts-fourneaux, 267. — Les huiles à gaz, 275. — La cellulose pour explosifs, 658. — Production de cyanogène avec le gaz de houille, 751. — Gaz d'huile, 759. — **1904**. Nitrocelluloses, *Lunge*, 57. — Nouvel essai des poudres, explosibilité de divers corps nitrés, *Will*, 59. — Production du pétrole ; le gaz naturel de Wels (Autriche), 126. — Appareil pour l'étude de la décomposition progressive des explosifs, *Mittasch*, 749. — Propriétés de divers cotons nitrés, de *Mosenthal*, 759. — **1905**. Les homologues du méthane dans le gaz d'huile, 34. — Réactions thermiques dans les gazogènes, *Lurmann*, 34. — Dosage et séparation des combinaisons cyanogénées, 281-601. — Nouveaux composants des masses de purification du gaz, le carbonyleferrocyanure de fer, 296. — Rendement en coke de la houille et des briquettes, 611. — Gaz à l'eau et gaz de houille, 614. — la lampe au zircone, 621. **1906**. Détermination de la stabilité des nitrocelluloses, *Bergmann et Junk*, 45. — Etudes pratiques sur les explosifs, 45. — Elimination de l'hydrogène sulfuré et du soufre du gaz de houille, 125. — Utilisation des gaz de hauts-fourneaux pour la force motrice, 275. — Goudron de lignite, 571. — Falsifications et analyse de l'asphalte, 589. — Les explosifs de sûreté, 595. — La poudre d'aluminium et les explosifs à air liquide, 611. — Explosions sous-marines, *C.E. Bichel*, 849.

XIV. — Couleurs naturelles et artificielles, textiles, blanchiment, teinture et apprêts, tanins, extraits, industrie des cuirs.

L'industrie des matières colorantes artificielles est née dans les laboratoires scientifiques. Elle eut pour parrains quelques-uns des chimistes les plus éminents de cette époque et l'on peut dire qu'elle-même a orienté pendant vingt ans les recherches des laboratoires.

On sait l'intérêt que ces brillantes couleurs qui, pour certaines nuances, se rapprochent de l'éclat des couleurs du spectre, a excité parmi les teinturiers. Ce fut une révolution dans leur art plusieurs fois millénaire. Les défauts qu'on pouvait reprocher aux pigments artificiels à leurs débuts, leur manque de fond, de résistance, de solidité à la lumière ont peu à peu disparu et comme couronnement, la synthèse chimique a fourni, aux teinturiers, les plus importants colorants classiques jusqu'alors extraits des plantes.

L'excitation ne fut pas moindre dans les laboratoires scientifiques. On se rappelle l'histoire de quelques trouvailles du début. Un réactif ajouté, sans but ni raison à une couleur d'aniline ; une nouvelle couleur sortant de cette union de hasard — et voilà une fortune faite ! Ce fut le rêve de beaucoup, parmi les jeunes étudiants de la chimie entre 1860 et 1880. Mais le filon superficiel fut vite épuisé et c'est à la recherche méthodique, au travail persévérant et systématique que sont dus les plus remarquables parmi ces milliers de pigments artificiels, ceux qui ont parcouru une carrière industrielle brillante et dont partie se trouvent encore aujourd'hui dans les teintureries.

L'intérêt que portèrent les savants aux progrès et à la marche de la nouvelle industrie se justifiait d'ailleurs par bien des considérations : Le fabricant de matières colorantes, devenait pour le laboratoire de faculté, un fournisseur précieux de matières premières rares et coûteuses. Il faut se figurer qu'en 1860, la benzine était encore un article de commerce peu répandu, de même, jusqu'en 1870 l'aniline, la méthylaniline, qu'il fallait obtenir dans les laboratoires au moyen d'iodure de méthyle ! les phénols, les naphtols, la résorcine, produit rarissime, l'acide phtalique ; combien d'autres réactifs extrêmement précieux pour la recherche scientifique et qui, au fur et à mesure de leur fabrication industrielle pour la préparation des couleurs, furent mis libéralement et en grandes quantités à la disposition des savants. L'étude de la série aromatique, des isoméries dans les noyaux benzénique, naphtalique, anthracénique, etc., a été avancée peut-être de plusieurs dizaines d'années par cette coopération du laboratoire scientifique et de l'atelier qui nulle part, jusqu'alors, n'avait été aussi étroite, aussi directement féconde.

L'engouement de la mode pour les nuances vives ou tendres des couleurs du goudron, permettait d'appliquer à leur fabrication les matières premières les plus coûteuses. Voici, à titre de curiosité, les prix de la Société « la Fuchsine » pour ses principaux colorants, d'après son tarif en date du 15 mars 1864 (1).

Fuchsine V en poudre, nuance violacée	le kilogr.	100	francs
Fuchsine B chlorhydrate cristallisé pur	»	80	»
Dahlia impérial, violet soluble à l'eau bouillante . . .	»	1 500	»
Violet Hofmann, nuance rouge ou bleuâtre	»	250	»
Bleu lumière, teinte bleu vert à la lumière artificielle.	»	400	»
Le même, soluble à l'eau bouillante	»	400	»
Bleu R, spécialement destiné à l'emploi sur laine . .	»	125	»
Bleu E. S. pour l'étranger (!) 2e qualité	»	80	»

L'éosine fut cotée 1 000 marks le kilogramme, soit 1 240 francs, lors de son apparition : Trois mois après, elle se vendait 1 000 francs, puis 800 francs. A peine, Hofmann eut-il publié son travail sur l'analyse du nouveau pigment et Fischer ses recherches sur les phtaléïnes, que les usines suisses, n'ayant à compter avec aucun droit de brevet, se mettaient à l'œuvre.

Un an ou dix-huit mois ne s'étaient pas écoulés que l'éosine était offerte, par quantités, en dessous de 100 francs le kilogramme (2).

Elle vaut aujourd'hui moins de 15 francs le kilogramme, comme d'ailleurs tous les produits du tarif ci-dessus !

Avec une pareille marge de prix l'industriel pouvait n'hésiter devant aucune dépense. La résorcine coûte 300 francs le kilogramme ! Qu'importe ; fabriquons de l'éosine, vendons en quelques quintaux ; pendant ce temps vous, chimistes, vous allez m'étudier les moyens d'obtenir la résorcine à 30 francs puis à 3 francs le kilogramme. Et c'est à quoi l'on est arrivé ! A cette belle époque, le laboratoire d'une usine de colorants eut réclamé des marmites d'argent massif que le patron ou le conseil d'administration les eut autorisées.

Le nombre des matières colorantes artificielles qu'on a préparées et qu'on pourra obtenir est pratiquement indéfini. Elles se rattachent à un petit nombre de groupes chimiques, une trentaine au plus. La découverte d'un type bien caractérisé et représentatif des propriétés générales d'un groupe nouveau a jalonné le développement de l'industrie des couleurs, de quelques synthèses intéressantes pour la science pure. Tels les colorants du début, la Fuchsine et ses dérivés, le violet de Paris, les azoïques, simples, doubles, complexes, les phtaléines, les colorants soufrés, etc., etc, dominant tout cela, par leur intérêt à la fois scientifique et économique, la synthèse de l'alizarine, des colorants du groupe anthracénique et celle de l'indigotine.

Les découvertes de nouvelles couleurs se succédaient si rapidement que le *Moniteur Scientifique* dût, à certaines époques, leur faire une grande place dans chacun de ses fascicules. « Vous ne nous parlez plus que de matières colorantes » écrivaient certains abonnés qui n'étaient pas de la partie ! Et cela rendait le Dr Quesneville perplexe. « Mais qu'y faire ? Nous les avons suivies depuis l'origine ; il faut bien continuer maintenant ». De fait, les premiers pas et les progrès de cette industrie ont été notés, sans aucune lacune dans le *Moniteur Scientifique*. Ce journal a même représenté, lors des procès célèbres qui ont marqué les débuts des *couleurs du goudron*, l'autorité documentaire où, défenseurs et adversaires, puisaient leurs arguments sur les questions de valeur, d'antériorité d'un brevet, d'un procédé. Le célèbre avocat Pouchet me montrait un jour, rangée dans sa bibliothèque, entre les codes, les commentaires juridiques et la *Gazette des Tribunaux*, une collection complète du *Moniteur Scientifique*, qui, disait-il, lui avait été indispensable dans les nombreuses affaires de contrefaçon qu'il avait plaidées à cette époque.

On trouvera également à leur date toutes les transformations que les nouveaux colorants ont provoquées dans les méthodes de teinture et impression.

---

(1) *Monit. Scient.*, **1864**. p. 332.
(2) *Ibid.*, **1875**, p. 974.

Au milieu de cette foule de documents, les progrès de l'industrie des cuirs, de l'extraction et de l'emploi de nouvelles substances tanniques se trouvent un peu noyés. Ils ont été cependant notés avec attention et quelques-uns sont de première importance. Les procédés de tannage rapide, soit tannage minéral ou tannage aux extraits, se sont, à peu près partout, substitués aux procédés de tannage à l'écorce. Ceux-ci se conservent encore pour quelques articles spéciaux ; mais leur remplacement par des procédés plus modernes n'est, je crois, qu'une question de temps. Dans cette industrie, plus que dans toute autre, il faut compter avec des habitudes prises, avec les traditions et pour tout dire en un mot, avec la routine.

1857. Cirages pour cuirs, 304. — Teintures et impression aux Expositions universelles de 1851 à Londres, 1855 à Paris, *Persoz*, 401 à 416. — **1858**. Teintures et impression aux Exposition, etc., *Persoz*, 463-822.— Crise sur l'industrie de la soie, *Reybaud*, 466.— Tannage minéral, *Nicklès*, 478.— Maladie des vers à soie, *Grimaux de Caux*, 497.— **1859**. Emploi des hyposulfites comme mordants *Kopp*, 65. — Théorie de la teinture, *Verdeil*, 95. — Essais sur la teinture, *Kuhlmann*, 285. — Préparation de la murexide, *Kopp*, 265. — Entretien des cuirs, 351. — Violet Perkin, *Laurent et Castellaz*, 401. — La fuchsine, 407. — **1860**. La pourpre Tyrienne, 615. — Etudes chimiques sur la soie, *S. de Luca*, 797. — Les matières colorantes artificielles, *E. Kopp*, 817-849-969-993-1049. — **1861**. Les matières colorantes artificielles, *E. Kopp*, 25-73-249-281-329-425-561-606 637. — Recherches sur la garance d'Alsace, *E. Kopp*, 129 à 143. — Les premiers azoïques, *Mène*, 159. — Discussions de priorité, commencement des procès sur les couleurs d'aniline, 185 à 194. — Le bleu de Paris, *de Laire*, 230. — Réclamations de priorité sur l'invention des couleurs d'aniline, Les industriels opposent Perkin au monopole Renard frères, 239. — Couleurs de naphtylamine, azoïques, premières couleurs coton, *Z. Roussin*, 241. — Théorie de la teinture, *Chevreul*, 261. — La naphtazarine (alizarine artificielle), *Roussin*, 293. — Les brevets du rouge d'aniline, 296. — La fugacité des couleurs d'aniline, *Chevreul*, 299. — Le violet de méthylaniline de *Lauth*, 336. — Action de l'acide iodique sur l'aniline, le vert d'aniline, etc., 336. — **1862**. Les matières colorantes artificielles, *E. Kopp*, 90-116-169-249-396-591 (Voir page 589 des échantillons imprimés en rouge, violet et bleu d'aniline). Couleurs d'aniline à l'Exposition de Londres, 406. — Leçon sur les matières colorantes, *Hofmann*, 577. — Revue de teinture, *Bolley*, 713. — Dissolution de la soie dans le chlorure de zinc, 810. — **1863**. La teinture à l'Exposition de Londres, *Crace-Calvert*, 41 à 54. — Résumé de l'histoire du rouge d'aniline, 179. — Le bleu d'aniline est de la rosalinine triphénylique, *Hofmann*, 430. — Le noir d'aniline, *Kopp*, 530. — Couleurs du goudron, historique de leur découverte, la priorité de Runge, 533. — **1864**. Le vert d'aniline, *Eusèbe*, 361. — Noir et vert d'aniline, 433. — Le tungstène pour rendre les étoffes incombustibles, rapport *Hofmann*, 710. — **1865**. Le noir d'aniline, *Lauth*. — Acides organiques, parfums, matières colorantes, garance, rapport *Hofmann*, 289. — Le noir d'aniline à la Société industrielle de Mulhouse, 970. — Le tanin du châtaignier, 139. — La draperie à Lodève et les laines de l'Hérault, 167. — Histoire du noir d'aniline, *Rosenstiehl*, 249 à 263. — Falsification de l'essence d'amandes amères, 273. — Formation du bleu d'aniline, 468. — Fabrication des couleurs d'aniline, *Coupier* et rapport sur ce mémoire *Rosenstiehl*, 596. — La rouille des teinturiers, *Mène*, 923. — Matières colorantes de la garance d'Alsace, *Schutzenberger*, 970. — Brevets sur les couleurs d'aniline, 1080.

*
* *

1867. Production du rouge d'aniline, 33. — Analyse de Brevets concernant les couleurs d'aniline, *Alfraise*, 53-99-484-571-656-1040-1094. — Les couleurs d'aniline à l'Exposition *Alfraise*, 424-536. — Les procédés de blanchiment et de teinture à l'Exposition, 625-718-784-865-929. — Graines tinctoriales, le nerprun, *Lefort*, 649 804. — Les tissus de laine et de soie à l'Exposition, 896. — **1868**. Brevets concernant les couleurs d'aniline, 37-91-180-209-277-324-411-460-508-560-609-1117. — Applications de la chimie au blanchiment. — Cours de Persoz résumé par *Balard*, 99-214. — Les matières colorantes à l'Exposition de 1867, *Hofmann, de Laire et Girard*, 346-399. — L'extrait de Garance, *Persoz*, 595. — Historique de l'Indienne à Mulhouse, *G. Kœchlin*, 655-681-730. — La fuchsine, achat des brevets par *Poirrier*, 958. — Acide urique et murexide, *Kessler*, 1039. — **1869**. Conférence sur l'aniline et les couleurs du goudron, *Perkin*, 145-209. — Isomères de la rosaniline, *Rosenstiehl*, 205. — Synthèse de l'alizarine, 206. — Rouge de toluène, *Coupier*, 275. — Les brevets pour la synthèse de l'alizarine, 384. — Utilisation des déchets du cuir, 433. — Nouvelles matières colorantes, 462. — Le noir d'aniline, *Lauth*, 775-847.— Alizarine artificielle et extrait de garance, 873-1132. — Echantillons de teintures comparant ces deux produits, 913. — Le vert à l'iode, 1056-1066. — Les couleurs d'aniline et leur toxicité, 1155. — **1870**. Vert d'aniline, alizarine, etc., 59-157-161.

— L'alizarine artificielle, *Crace-Calvert*, 551, — Brevets concernant la teinture et l'impression, 553. — **1871**. Historique de l'alizarine artificielle, *Alfraise*, 289. — Procédés pour distinguer la nature des fibres dans les tissus mixtes, *Kopp*, 476. — Nouvelles couleurs, indulines, phosphines, 482. — Réduction de l'isatine en Indigo, couleurs anthracéniques, etc., 505-531-542-675-691. — Synthèse de l'indigotine, *Rosenstiehl*, 771. — Les colorants de la Garance, *Crace-Calvert*, 880. — **1872**. Leçons sur les colorants rouges naturels, *Crace-Calvert*, 22-241. — Anthracène et dérivés, *Kopp*, 33-252-319. — Le noir d'aniline, son histoire, *J. Lightfoot*, 165. — Acide rosolique et coraline, *Frésénius*, 371. — Colorants jaunes et bruns, *C. Calvert*, 385. — Le noir d'aniline, *Persoz*, 397. — Alunage des laines, *Havrez*, 598. — Nouvelles couleurs, 591. — La cochenille, *Liebermann et Torpe*, 724. — La coraline, 738. — Dérivés sulfoniques des couleurs d'aniline ; leur découverte remonte à 1862, 1008. — **1873**. Couleurs anthracéniques, 15-165. — Couleurs d'aniline, 48. — Couleurs de diamines aromatiques, *Hofmann et Geyer*, 234. — Teinture et impression, 160. — Procédé d'obtention de l'anthracène, 331. — Violets de méthylaniline, *Hofmann*, 536. — Théorie du tannage, *Reimer*, 584-688-771-865. — Anthrapurpurine, *Perkin*, 788. — Noir d'aniline, *Lauth*, 794. — Acide rosolique et aurine, 883. — **1874**. Lutte entre l'alizarine et la garance cultivée, 92. — Anthracène et alizarine artificielle, *Versmann*, 433. — Etude analytique des couleurs artificielles fixées sur les fils, *Ribanow*, 509. — Teinture et mordançage, 588-647. — Alizarine bromée, *Perkin*. 847. — Blanchiment des laines, mordançage, vaporisage, *Persoz*, 862. — Teinture en Indigo, *Schultz*, 994. — Les colorants de la garance, *Rosenstiehl*, 1055. — Les soies noires chargées, *Persoz*, 1113. — **1875**. Teinture en Indigo, 78. — Nouveaux colorants, 91-267. — L'éosine, *Hofmann*, 291-387. — Les violets de Lauth, 851. — Impression des tissus au chrome, *Schultz*, 452. — Les colorants de la garance, *Naquet*, 562-867. — La garancine, 910. — Fabrication de l'éosine, 974. — **1876**. Théorie de la teinture en rouge turc, *Château*, 5-152-301-402-500-547-786-965-1012. — Les couleurs à l'exposition de Vienne. Rapport, *Wurtz*, 211-343. — Le noir d'aniline, *A. Guyard*, 355. — Fabrication du carmin d'indigo, *Riesler*, 394. — Le sulfure de sodium comme épilatoire dans le tannage, *Dr G. Eitner*, 450. — Les sulfures alcalins pour le dépilage des peaux, *Gélis*, 699. — Dosage des tanins, *F. Jean*, 740. — Même sujet, *G. Pouchet*, 1130. — Acide rosolique, rosaniline, etc., 1140.

*
* *

1877. La teinture des laines, *Jeanmaire*, 7-135-297. — Le noir d'aniline, *C. Koechlin*, 81. — Théorie des chromophores, *Witt*, 411. — Teinture en indigo, *Prud'homme*, 542. — La chrysoïdine, *Reverdin*, 860-1151. — Le commerce et la fraude de garances, 1299. — **1878**. La découvertes des couleurs azoïques, 37. — Acide rosolique et rosaniline, 38. — Revues sur les matières colorantes, 161-431. — Blanchiment à l'hypochlorite de magnésie, *Hodges*, 466. — Extraits tanniques, 517. — Fibres textiles végétales, rapport *Hofmann*, 554. — Teinture des soies, 843. — Tannage au bois de châtaignier, 845. — Etudes sur les tanins, *B. H. Paul* et *C. T. Kingzett*, 1055. — Anthracène, alizarine et dérivés, résorcine, etc.,à l'Exposition de 1878, 1147. — Teinture et impression à l'Exposition, *E. et A. Kopp*, 1329. — **1879**. Progrès des matières colorantes, Exposition, 71-195-553. — Impression des tissus avec des réserves, *A. Schultz*, 106. — Noir d'aniline, *Delory*, 113. — Le vert malachite, *E. Ruch*, 233. — L'acide tannique du guarana, 237. — Historique de la fabrication de l'alizarine artificielle, *Graebe et Liebermann*, 394-564. — Le vert de benzoyle et le vert malachite, 429. — L'indigo du fusain, *E. Schunck*, 442. — Couleurs diazoïques, *Witt*, 579. — Accélération du tannage par l'acide phosphorique, *E. Ador*, 648. — Les diverses purpurines, *H. Morton*, 872. — Les colorants de l'alizarine, leur fabrication artificielle, *Perkin*, 971 à 1019. — Solidité à la lumière des couleurs artificielles, 1116. — L'aurine, *Dale et Schorlemmer*, 1164. — Le violet d'anthracène, *Prud'homme*, 1254. — **1880**. Le vert malachite et le vert de benzoïle, *E. et O. Fischer*, 452. — Le bleu d'alizarine, *Graebe*, 483. — Safranines et mauvéine, 753. — Décoloration des textiles, *J. Climent*. 801. — Notes sur les couleurs d'aniline, *Girard et Pabst*, 857. — Noir d'aniline au vanadium, 975. — L'indigo artificiel de *Baeyer*, 1028. — Analyse de quelques teintures pour les cheveux, *Braga*, 1032. — Nouveau procédé de tannage au chrôme, 1335. — **1881**. L'Indigo artificiel, 73. — L'indigotine et ses dérivés, *Witt et Noelting*, 307 à 320. — La question des rosanilines, *Pabst*, 446. — Etudes sur les matières colorantes, *Weyl*, 739 à 766. — Teinture en indigo artificiel, *Prud'homme*, 795. — Les indophénols, *H. Kœchlin et O. N. Witt*, 840. — Galléïne et céruléïne, *Buchka*, 1153. — **1882** Teinture au rouge d'Andrinople, 183. — Etude sur les mordants au tanin, 274. — Mordançage au chlorure d'aluminium, *G. Saget*. 277. — Les couleurs azoïques, *O. Wallach*, 291. — Nouvelles couleurs, *Brunner*, 309. — La question des rosanilines, *Pabst*, 399. — Matières colorantes artificielles, *Doebner*, 434. — Dérivés de la rosaniline, *Nœlting*, 469. — La nitroalizarine, *Simon*, 515. — Etudes sur le groupe indigotique, 661. — Fixation de quelques matières colorantes artificielles par les mordants métalliques,

H. Kœchlin, 808. — Blanchiment, teinture et impression à l'Exposition de 1878, 1093. — Les flavanilines. *O. Fischer et Ch. Rudolph*, 1129. — **1883**. Nouveaux azoïques, *Nœlting et Witt*, 38. — L'indophénol, *H. Kœchlin*, 41. — Teinture de la laine avec la céruline, *A. de Montlaur*, 43. — Les gallocyanines, *H. Kœchlin*, 292. — Les matières colorantes de la garance, *Rosenstiehl*, 338. — Nouveaux azoïques, *Girard et Pabst*, 495. — La teinture en indigo, *Schlieper et Baum*, 654. — Industrie de l'alizarine, *J. Levinstein*, 840. — Couleurs incombustibles, *G. Meyer*, 840. — Etude sur la teinture en rouge d'alizarine, *G. Saget*, 1086. — **1884**. Epaississants, réserves et enlevages, *R. Bourcart*, 242. — Impression de l'indigo naturel 257-356. — Procédés modernes de teinture, *Dr Reimann*, 348. — La chimie des mordants, *Liechti et Suida*, 365. — Les rosanilines isomères, *Rosenstiehl et Gerber*, 381. — Couleurs d'impression, 435 à 482. — Fermentation des cuves d'indigo, *L. Benoist*, 512. — Teinture des bleus sur laines, 727. — Revue des matières colorantes nouvelles, 832. — Le lavage des laines, *W. Ramsay*, 960. — **1885**. Blanchiment du coton et des autres fibres végétales, 7 à 42. — La teinture des lainages, 141. — Progrès dans l'impression des cotonnades, *O. N. Witt*, 555-618. — Couleurs artificielles dérivées des tanins, 625. — Fixation des couleurs d'aniline, 740. — Comparaison de l'émétique et de l'oxalate d'antimoine comme mordant, *G. Hinzel*, 814. — Revue des matières colorantes, 881-1055-1252. — Notes sur les dégras, composition, analyse, *F. Jean*, 889. — Cochenille et carmin de cochenille, *G. Liebermann*, 1265. — **1886**. Etude sur les mordants, 150. — Le tannage au chrome, *Donald*, 174. — Classification des couleurs dérivées du goudron, *W. R. Richardson*, 422. — Matières colorantes appliquées à l'industrie, *Nœlting et Binder*, 228-305-375-543-678-785. — Différents agents de blanchiment, *Lunge et Landolt*, 365. — La ramie, *A. Sansone*, 455. — Détermination qualitative des couleurs artificielles, *O. N. Witt*, 526. — Fabrication de la fuchsine, *P. Schoop*, 438. — Le bleu méthylène, *Bernthsen*, 593 à 631. — Fabrication du cuir en Russie, *Ryloff*, 737. — Le noir d'aniline inverdissable et les brevets *Grawitz*, 973-1095. — Théorie de la teinture en rouge turc, *Lukianoff*, 1384. — Dosage de l'indigo sur les fibres textiles, *A. Renard*, 1444.

* * *

1887. Conservation des cuirs, *L. Benoist*, 117. — Industrie de la safranine, *O. Mulhauser*, 5. — Analyse qualitative des colorants organiques artificiels, 32. — Mordançage de la laine, 133. — Industrie du bleu de méthylène, *O. Mulhauser*, 275. — Nouveaux azoïques dérivés de la benzidine, *E. Mentha*, 320. — La naphtaline et ses dérivés colorants, *de Luynes*, 360. — Fabrication des colorants du groupe de l'éosine, *O. Mulhauser*, 548. — Essai des soies au point de vue chimique, *Persoz*, 597. — L'auramine, *Græbe*, 600. — Fabrication industrielle du vert à l'essence d'amandes amères, *O. Mulhauser*, 814. — Influence de la chaleur sur la laine, *J. Persoz*, 879. — Violet de méthyle et orangés azoïques, *O. Mulhauser*, 907-913. — Mordants au nickel pour le coton, 979. — Les soies sauvages, *O. N. Witt*, 1366. — **1888**. Evaluation des indigos, *Rawson*, 415. — Les antiseptiques en tannerie, 499. — L'acide quercitannique, 684. — Progrès de la teinture, 831. — Blanchiment électrolytique, *Cross et Bevan*, 889. — Colorants substantifs pour coton, 996. — Préparation de l'indigo en Chine, 1208. — Le blanchiment, *C. Kœchlin*, 1385-1443. — Azoïques 1222-1401. — **1889**. Détermination des couleurs fixées sur laine, *Dommergue*, 25. — Teinture mixte en indigo et indophénol, 196. — Blanchiment du coton, *A. Scheurer*, 257. — Progrès de la teinture, *Julius*, 513-746. — Noir d'aniline, *Nœlting*, 832. — Mordançage au chrome, *Saget*, 983. — Les couleurs à l'Exposition, 1415. — Noir d'aniline et procès, *Grawitz*, 1448. — **1890**. Les couleurs fluorescentes de Weselsky, *Nœlting*, 145. — Teinture en noir d'aniline, *Persoz*, 218. — Couleurs du groupe de l'euxanthone, *Graebe*, 279. — Groupe des benzéines *Heumann et Rey*, 292. — La ramie, *Arnaudon*, 401. — La soie chargée, 403. — Blanchiment à l'hydrosulfite, 403-684. — Teinture sur laines et tissus mélangés, 677. — Colorants sulfurés du groupe de la primuline, 811. — Les tanins, *Etti*, 823. — L'acide créosotique en tannerie, *Hauff*, 826. — Les bois tannants, *Arnaudon*, 915-1233. — Progrès des matières colorantes, etc., *Reverdin*, 1023. — Etudes sur divers textiles, 1144. — Colorants artificiels toxiques, 1172. — Tanins divers, 1264. — **1891**. Couleurs tétrazoïques, rosindulines, etc., 22-34-135-382-601-830. — Théorie du blanchiment à l'hypochlorite, *Cross et Bevan*, 156. — Mordants composés, *Prud'homme*, 257. — Progrès de l'industrie des colorants, *Ehrmann*, 353-488. — Nouveaux colorants, *Reverdin*, 844. — Jaune végétal, *Arnaudon*, 483. — Blanchiment à l'eau oxygénée, *Prud'homme*, 677. — Théorie de la teinture, *Witt*, 694. — Extraits tanniques, *F. Jean*, 913. — Desuintage des laines, *Arnaudon*, 1256. — **1892**. — Sécrétage sans mercure, *Courtonne*, 60. — Progrès des colorants et revue des nouvelles couleurs, 241-257-417-737. — Augmentation du pouvoir colorant des extraits de bois, *Soxhlet*, 288. — Les colorants du triphénylméthane, *Nœlting*, 321-564. — Rapports sur blanchiment teinture, apprêts à l'Exposition de 1890, *Persoz*, 469-642. — Couleurs toxiques, *Cazeneuve*, 557. — Extraits tanniques et charge de cuir, 601. — Résistance de l'oxycellulose à la teinture, *Saget*,

640. — Nomenclature des plantes tannantes, *Mafat*, 874. — **1893**. Solidité des couleurs, *Hummel*, 20-109. — Tanin d'algarobille, 107. — Etudes sur la teinture et nouveaux colorants, 216-256-608-839. — Historique de l'industrie des couleurs du goudron, *Caro*, 497-617. — Densité des fibres textiles, *L. Vignon*, 613. — Teinture en indigo, remonté, 685. — Soies végétales, 695. — **1894**. Revue des industries tinctoriales, *Grandmougin*, 25-101-166. — Les laques colorées, *C. O. Weber*, 34-182. — Les tanins, 111. — Progrès des colorants, 251-401-577-881. — Chlorage de la laine, *Bulard*. 333. — Constitution et titrage de la soie, *Richardson*, 381. — Progrès de l'industrie des cuirs, *Heinzerling*, 675. — Chimie des fibres végétales, *Cross*, *Bevan*, *Beadle*, 863. — **1895**. Progrès de l'industrie des couleurs, 261-481-605-823. — Mordançage au chrome, 94-193 340, azoïques produits sur fibre, 182. — Noirs pour coton, *Duhem*, 413. — Teneur en sucre des matières tannantes, 505-737-827. — **1896**. Nouvelle synthèse de la parafuchsine, *Prud'homme*, 177. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications, 250-408-498-570-789. — Recherche qualitative des matières tannantes, *Procter*, 696.

*
* *

1897. Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 192-493 730. — Etude sur le débourrage à l'échauffe, *Schmitz-Dumont*, 312. — Bains de pelanage, 317. — Sur les fuchsines, *Prud'homme*, 564. — Teinture sur mordants métalliques, *Gassmann et Bernard*, 807. — Nouvelles couleurs sulfurées, *R. Vidal*, 655. — **1898**. Mercerisage des fibres végétales, *Gassmann*, 111. — La question des diazoïques, *Blomstrand*, 23. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 177-249-327-393-472-542-691. — Teinture de la laine et constitution de cette fibre, *Prud'homme*, 467. — Progrès de la tannerie depuis 1894, *Praesler*, 483. — Nouveaux colorants phénoliques, *Bernard*, 782. — Cendres des matières tannantes, 831. — **1899**. Technologie des fibres, mercerisage, *Gassmann*, 94-169. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 115-257-325-491-705-711. — Progrès des matières colorantes en 1898, *E. Suais*, 396-635. — Les phénomènes de la teinture, *Wahl*, 773. — **1900**. Les phénomènes de la teinture, *Wahl*, 65. — Préparation électrolytique des liqueurs de blanchiment 90. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 135-283-591 663-732. — La soie artificielle, 195-258. — Etudes sur la fabrication du cuir, *C. et E. Bruel*, 223. — Tannage minéral, *L. Vignon et L. Meunier*, 235. — Importations et ventes d'indigo, 261. — Nouveaux colorants à fonction acide, *Prud'homme*, 366. — Viscose et soie artificielle, 631. — **1901**. Etudes sur la fabrication du cuir, *C. et E. Bruel*, 29. — Tannage au chrome et teinture des cuirs, 34. — Sur le blanchiment, *Saget*, 80. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 245 486-754. — Teinture de la laine on noir, *Prud'homme*, 251. — Emploi du permanganate en teinture, *Saget*, 319. — Liquides électrolytiques de blanchiment, 376. — L'acide gallo-tannique, 391. — Indigo naturel et indigo artificiel, 400. — Théories de la teinture, *Schell*, 625. — Etudes sur la tannerie, *Paessler*, 666. — **1902**. Teinture, impression et apprêts à l'Exposition de 1900, rapport *Prud'homme*, 171. — Blanchiment de permanganate, 219. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 255-485-737-801-871. — Colorants à l'Exposition de 1900, *Glœss et Bernard*, 261. — Valeur des tanins pour la fabrication des cuirs, *Beltzer*, 282. — Couleurs solides sur cuir, *Dreher*, 374. — L'oxyline pour le blanchiment, *Gall et Villedieu*, 496. — Bleu de benzidine, *Saget*, 655. — **1903**. Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 21-308-640-705-881. — Le procédé Vidal, 113. — Notes diverses de teinture et impression 280. — Progrès de la soie artificielle, 283. — Couleurs sulfurées directes, *R. Vidal*, 427. — Mordants métalliques pour les couleurs anthracéniques, *Beltzer*, 461-647. — Le noir d'aniline de Goppelsroeder, *Vidal*, 798. — Teinture continue en rouge turc, *Ritter*, 799. — **1904**. Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture 33-244-566-819. — Théorie de la fabrication du cuir, *Fahrion*, 112. — L'industrie du mercerisage, *Beltzer*, 732 — Essai des matières tannantes, 895. — **1905**. Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 194-498-570-723-881. — Les diverses imitations de la soie naturelle, *Bernard*, 321. — L'industrie du mercerisage, 641. — Fabrication des extraits tannants et progrès de l'industrie du cuir, 833. — L'extrait de quebracho, 838. — Evaluation des tanins pour l'industrie des cuirs et le mordançage des tissus, 844. — Colorants naturels encore employés en teinture, *von Cochenhausen*, 867. — **1906**. Recherche des colorants sur fibres animales, 181. — Modification du coton par le mercerisage, 192. — L'indigotine pure, 203. — Matières colorantes nouvelles et leurs applications à la teinture, 341-718. — Les colorants soufrés, *P. Friedlaender*, 629.

XV. — Alcaloïdes naturels, produits de synthèses, antiseptiques, essences, parfums naturels et artificiels, physiologie, médecine, pharmacie, hygiène.

Après ses succès dans la reproduction artificielle de quelques-uns des colorants végétaux les plus importants, la chimie synthétique s'est attaquée à la reproduction *in vitro* d'autres produits naturels : essences, parfums, alcaloïdes médicinaux, albuminoïdes, substances tannantes, sucres et alcools, fibres textiles, etc., élaborés dans les organes des plantes et des animaux.

Elle a, dans cette voie, obtenu d'encourageants succès et comme pour les couleurs, réalisé quelquefois d'heureuses trouvailles *à coté.* « Travaillez, travaillez toujours » disait Liebig « en « cherchant un filon d'or vous rencontrerez parfois une mine de charbon, dont l'intérêt n'est pas « moindre ».

En cherchant la quinine, Knorr a rencontré l'antipyrine ; les propriétés antipyrétiques de l'acétanilide ont été découvertes par pur hasard ; la saccharine, le musc artificiel et quelques autres produits intéressants sont les fruits imprévus et inespérés de travaux entrepris dans un but exclusivement scientifique.

L'industrie sait produire déjà, par des réactions élégantes et simples, une foule de substances, autrefois spécifiques du règne végétal, sortes de monopoles, aujourd'hui périmés, de la nature : la vanilline, le parfum de la violette, celui du jasmin, de l'héliotrope, du lilas, de la fleur d'oranger, de l'aubépine, la coumarine, la méthylhepténone de l'essence de rue, les essences d'amandes amères, de Wintergreen, d'ail, de moutarde, d'estragon, d'anis ; le gaïacol, le créosol, le camphre, la caféine, l'adrénaline et combien d'autres ! Si belle que soit déjà la récolte, il reste de riches moissons à lever pour les chimistes du xxe siècle. Que de composés utiles, dont la formule est connue, mais dont les moyens de fabrication économique restent à trouver : le thymol, la morine, la lutéoline, les acides citrique et tartrique, le menthol, pour en citer quelques-uns. Et combien plus encore, dont l'étude de laboratoire devra fixer d'abord la constitution, préciser les groupements fonctionnels avec leurs relations stéréochimiques avant qu'on puisse tenter leur synthèse, tels, les alcaloïdes, précieux auxiliaires de la thérapeutique, la quinine et ses congénères, la digitaline, la strophantine, la cocaïne, la morphine, etc., quelques colorants comme le carmin, l'hématéïne, la brésiline ; des parfums : le musc, l'ambre gris, le citral, ou des matières premières de toute utilité pour certaines industries : les albumines, la caséïne, les caoutchoucs et la gutta-percha, la gomme arabique, les résines, les copals.

On le voit, la besogne ne manque pas ; mais les savants de toutes les nations cultivées ont écouté le conseil de Liebig, ils travaillent ; ils travaillent beaucoup ! En parcourant les Berichte, les Monatshefte, les bulletins de notre Société chimique ou de l'Académie, les gazettes chimiques anglaises, italiennes, américaines, russes, japonaises, on éprouve comme un vertige de cette activité, de la variété et de l'étendue des champs où elle s'exerce, de la somme d'efforts vraiment surprenants que représentent les matériaux accumulés en de courtes périodes de temps.

Que restera-t-il de tout ce labeur, dans vingt ans, dans cinquante ans, pour le bien matériel ou moral de l'humanité ? Il me ressouvient d'un mot de Crookes : « Nous sommes fiers de notre « édifice scientifique » dit-il, en substance, car je cite de mémoire « cependant si nous pouvions « réunir en une masse la toile d'araignée de nos connaissances, nous obtiendrions une boulette « singulièrement petite ! » De la bouche d'un travailleur infatigable, à qui la science doit d'originales et brillantes contributions, l'aveu est mélancolique. Mais qu'importe ! Un siècle ne laissa-t-il aux âges suivants que les anesthésiques et les vaccins, l'éclairage et le télégraphe électriques... cela suffirait.

Les plus notables découvertes ne sont que des résultantes, des sommes d'efforts ; c'est avec les matériaux amassés par les multitudes que l'homme de génie construit l'œuvre profitable à la postérité. Quelquefois le hasard semble avoir tout fait. Sans doute on ne saurait lui refuser une part dans bien des trouvailles ; mais, qu'on y réfléchisse : dans toute loterie il doit y avoir un gagnant ; encore faut-il pour avoir chance de gagner qu'on ait au moins un billet ; le lot peut

échoir au porteur de cet unique billet et non à celui qui en possède beaucoup. Pareillement il est arrivé qu'une heureuse chance favorisat d'une découverte mémorable des travailleurs moins méritants, mais plus heureux que d'autres. Il convient seulement, pour que la morale soit sauve, que le fait demeure l'exception, et ceci paraît amplement démontré.

1858. Action désinfectante du charbon de bois, 848. — **1859**. Essence de sorbier, *Merck*, 111. — Titrage de l'opium, 212. — L'eau oxygénée en médecine, 226. — Emploi en médecine de la substance cérébrale et d'autres extraits d'organes (phospholéine) pour les débilités, *Mège*, 295. — L'hypnotisme, *Braid*, 458. — **1860**. Le curare, *E. Carrey*, 543. — La métallothérapie, *Burcq*, 709. — Les poussières de l'atmosphère comme causes de maladie, *Pouchet*, 804. — Le tout à l'égout en Angleterre, opinion de *Liebig*, 863. — Le sublimé corrosif comme antiseptique, 895. — Le saccharate de chaux comme médicament, 895. — Les plantes à parfums, *G. Heuzé*, 906. — Le chloroforme dans les accouchements, 1028. — L'étiologie de certaines maladies expliquée par les germes des corpuscules aériens, *Pasteur*, 1034. — **1861**. L'hydrothérapie, 409. — L'opium indigène, 539. — L'acide phénique comme antiseptique, 649 à 677. — **1863**. L'acide phénique comme antiseptique, 321 à 340 378 412-457. — Diagnostic de la rage, *Boulay*, 493. — Désinfection au permanganate de potasse, 535. — Absorption des médicaments par la peau, 786. — **1864**. Fermentation ammoniacale de l'urine, *Van Tieghem*, 183. — La *Coca*, 185. — Les anesthésiques, 254. — La question de l'eau de Seine, 455. — Revue de pharmacie, 474-969. — La digitaline, *Homolle*, 529 à 540. — Les alcaloïdes de l'opium, 875. — **1865**. Théorie de la putréfaction, *Robin*, 402. — La respiration, *Robin*, 707. — Ventilation des édifices publics, *général Morin*, 801. — Le choléra n'est pas contagieux, 929. — Epuration des eaux par l'alun, 1007. — Remèdes secrets, 1072 à 1081. — **1866**. L'ozone et le choléra, discussion à l'Académie, 27. — Les anesthésiques, 37. — La tuberculose, maladie microbienne, 38. — L'acide formique comme antiseptique, 67. — Le chloroforme et l'éther, 179. — Revue pharmaceutique, 404-573-795. — Les ptomaïnes, *Ben Jones*, 469. — Le nouveau Codex, préface de *Dumas*, 743. — Les brevets pour l'emploi du phénol, 890. — Critique du nouveau Codex, 993-1089. — Les médicaments nouveaux, 1020-1033.

* * *

1867. Critique du nouveau Codex, 5-161. — Essence d'amandes amères synthétique, *Lauth* et *Grimaux*, 29. — Thérapeutique raisonnée, *Robin*, 46. — La digitaline cristallisée, *Nativelle*, 132. — Médication phosphatée, 251. — Vinaigre phéniqué, 539. — L'acide phénique, ses propriétés, *Crace-Calvert*, 585. — **1868**. Raffinage du camphre, *E. Perret*, 49. — Falsification de l'essence de menthe, 121. — Chroniques médicales et pharmaceutiques, 337-857-891-1000-1044-1096, — L'histoire du camphre, *Fluckiger*, 390. — **1869**. Chroniques médicales et pharmaceutiques, 73-137-408-509. — (Le pansement *Lister*), 689-853-1079. — Empoisonnement par les couleurs, 794. — L'essence de sassafras, *Grimaux*, 810. — Rapport du nerf pneumo-gastrique avec la respiration, *P. Bert*, 891. — *L'ipecacuanha*, 1149. — **1870**. Revues médicales et pharmaceutiques, 134-347-463-486-743-770-844. — La digestion artificielle, 285. — Extraction des parfums et des substances actives des plantes médicinales par le sulfure de carbone, *J. Lefort*, 294. — Les maladies contagieuses et les vaccins, 344. — Le quinquina cultivé, 461. — Etudes de physiologie, *F. Papillon*, 625-875-935. — Poussières et maladies, *Tyndall*, 629. — Acide phénique et sublimé, 638-921. — Absorption cutanée dans le bain, 809. — **1871**. Action du froid sur l'économie, 61. — Les cheminées d'appartement, *général Morin*, 67. — Préservation des maladies transmissibles, par le vinaigre phéniqué, *Dr Quesneville*, 120. — Hygiène publique, *Payen*, 191. — Les ambulances du siège, 198. — Le choléra, chemins de pénétration, prophyllaxie, 211. — Les inhumations après les batailles, 229. — Etudes sur le Séné, *Bourgoin* et *Bouchut*, 232. — Maladies contagieuses, peste bovine, *Déclat*, 249. — La nostalgie grave, *Decaisne*, 252. — Empoisonnement par les vapeurs d'aniline, 301. — La métalloscopie, *Dr Burcq*, 347. — Traitement des morsures de vipères, 371. — Action comparée de divers antiseptiques, *Crace-Calvert*, 420. — Progrès en thérapeutique et hygiène dus à la chimie, *Papillon*, 483. — Changement de couleur des poissons suivant la coloration du fond, 515. — Retard physiologique, *Radau*, 579. — Loi de Rabuteau sur la toxicité des métaux, 598. — L'alcoolisme, 600. — Le lait et le sang, *Dumas*, 778. — Les tâches de sang dans la médecine légale, 800. — L'acide phénique dans la médecine vétérinaire, 826. — La source de la force musculaire, *Liebig*, 894. — **1872**. La source de la force musculaire (suite), 5. — Le déterminisme dans les phénomènes de la vie, *Papillon*, 46. — La médecine dosimétrique, *Dr Burggraeve*, 180-280. — Les odeurs et le goût, *Papillon*, 296. — La chimie organique et la thérapeutique, *Hofmann*, 307. — Physiologie, *Ritter*, 358. — Fièvre jaune et typhus, 451. — Principes immédiats de l'opium, *Rabuteau*, 578. — Respiration pulmonaire, *Blondeau*, 627. — Notes de pharmacie,

620-642-689-698-770-898-926-998. — Alimentation végétarienne ou carnée, Dr *Voit*, 787. — Alcaloïdes de l'opium, *O. Hesse*, 806. — Etude systématique des antiseptiques, *Dumas*, 912 (ibid), *Crace-Calvert*, 1013. — **1873.** Respiration et nutrition des végétaux, *Blondeau*, 1 à 14. — L'intoxication mercurielle, 59. — Revues de médecine et pharmacie, 87-169. — Alcaloïdes des quinquinas, *O. Hesse*, 401 à 426. — Mode de formation des tissus de l'organisme, *Blondeau*, 195-371-609. — Physiologie, la septicémie et les travaux de *Pasteur*, 446-484, l'embaumement, Dr *Jannel*, 453. — La putréfaction dans l'organisme, 511. — Revues de médecine, 546-755-859-997. — Toxicologie, le phosphore. *Ritter*, 624. — Les polymères de la morphine, *L. Mayer* et *R. A. Wright*, 659 à 672. — Respiration des végétaux aquatiques, *Schutzenberger* et *Quinquaud*, 766. — La pétrole comme insecticide, 843. — **1874.** Analyse et propriétés du sang, 59 à 70. — Dérivés de la morphine, 120. — Pasteur et le flambage des instruments de chirurgie, 133. — Les urines ammoniacales, 143. — La chimie physiologique, *Blondeau*. 170-291-997. — Fermentation de l'urine, 282. — Le phosphore et les phosphates dans la putréfaction, 464. — La crémation, 484-883. — Recherches de l'acide prussique, *Struve*, 538. — La lupuline du houblon, *Griessmayer*, 721. — La digitaline cristallisée, *Nativelle*, 822. — Codéïne et narcéine, 843. — Le chloral, *Wallach*, 1024. — **1875.** La répartition du fer dans les aliments et dans le sang, 11. — Recherches sur les alcaloïdes, *R. A. Wright*, 139-300. — Le pansement ouaté de *Guérin*, 173. — Le camphre de cubèbe, 401. — Le suc gastrique, *R. Maly*, 784. — L'acide salicylique, ses emplois, 820-932-995. — La parfumerie à l'Exposition de Vienne, 849. — Sur les alcaloïdes, *Beckett* et *Wright*, 1040. — Formation d'ozone par oxydation des huiles essentielles, 1020. — Séparation de l'arsenic des matières animales, *A. Gautier*, 1052. — **1876.** Dosage et synthèse de la vanilline, *Tiemann* et *Haarmann*, 61. — Action physiologique de l'ozone, 189. — Le diabète sucré, *Commaille*, 375. — Essence de roses de Turquie, 546. — L'acide salicylique et la conservation des aliments, *L. Manetti* et *G. Muso*, 755. — Rapports de la chimie avec la physiologie et la pathologie, 867. — Encore l'acide salicylique. *Neubauer* et *Kolbe*, 893-1041. — La coniférine et la vanilline, *Tiemann*, 1059. — Les fonctions du cerveau, 1174. — La fonction analytique du foie, *Quinquaud*, 1254. — Action de l'alcool sur le cerveau, *Kingzett*, 1284. — L'alcaloïde du jaborandi, la pilocarpine, 1190.

*
* *

1877. Analyse du sang, 64. — Dosage des alcaloïdes dans les écorces de quinquina, 101. — Action physiologique de la fuchsine, *Bergeron* et *Clouet*, 187. — Infection putride, *Blondeau*, 242. — Assainissement de la Seine, épuration des eaux d'égout, *Stupuy*, 337. — La fermentation et les maladies, *Tyndall*, 428. — Les eaux d'égout de Paris, *Ch. Lauth*, 517. — La vanilline et la vanille naturelle, *Tiemann* et *Haarmann*, 537. — Les salicylates et le rhumatisme. *G. Sée*, 334-817-1073. — La maladie charbonneuse, *Pasteur* et *Joubert*, 586-946. — Stérilisation de l'urine, Dr *Bastian* et *Pasteur*, 590. — L'oxygène à haute tension, *P. Bert*, 684. — Les écorces de quinquina, *O. Hesse*, 695 à 708. — Oxydation des huiles essentielles, 709. — Désinfectants antiseptiques, *Kingzett*, 715. — La vératrine, *E. Schmidt*, 805. — Le zinc et le cuivre constituants normaux du corps humain, 856. — Les alcalins dans l'économie, *Mialhe*, 1226. — **1878.** La cyclamine, 19. — Formation des acides dans l'organisme, *R. Maly*, 42. — Les maladies contagieuses, *Blondeau*, 88. — Traitement de l'asthme par les iodures, 316. — La maladie charbonneuse, *Colin*, 371. — Les alcaloïdes de l'écorce de quinquina, *O. Hesse*, 418. — Les ptomaïnes, *Selmi*, 499-1400. — Culture du quinquina, 599. — La théorie des germes et ses applications à la médecine et à la chirurgie, *Pasteur*, *Joubert* et *Chamberland*, 611. — L'eau bouillie comme boisson en pays fiévreux et à dyssenterie, 817. — Quinoïdine contre les fièvres paludéennes, 823. — Les aconits, *A. Wright*, 851-1275. — Détermination de la morphine en cas d'empoisonnement, *Selmi*, 877. — Les poussières organiques en suspension dans l'atmosphère, *P. Miquel*, 896. — La Pelletiérine de *Tanret*, 1135. — Fixation des images sur la rétine, *V. Tixier*, 1258. — La quinine et les quinquinas, *Prescott*, 1403. — Acide salicylique, 1407. — **1879.** Effets du sulfure de carbone sur les ouvriers, *Poincaré*, 18. — Alcaloïdes du veratrum, 54. — Empoisonnement par les champignons, *J.-A. Palmer*, 99. — Toxicité des sels de cuivre, 125. — L'hémocyanine, *L. Fredericq*, 134. — La septicémie et les germes à l'Académie de médecine, 162 à 195-608. — Elimination de l'antimoine de l'organisme, 235. — L'odeur des plantes, *J. Britten*, 238. — Physiologie, *L. Figuier*, 327. — La source de la force musculaire, *Franckland*, 467 à 493. — Alcaloïdes, *O. Hesse*, *A. Wright* et *P. Luff*, 493 à 523-679. — Résistance des germes de microbes à la chaleur, *Chamberland*, 532. — Inhalation de l'essence de térébenthine, *Poincaré*, 642. — Toxicologie, *A. Gautier*, 672. — Propriétés médicinales du salicylate de soude, 746 à 773. — Essence de roses et origine des roses cultivées, 903. — Les aconits, *A. Wright* et *P. Luff*, 1278. — Essences artificielles de fruits, 1315. — **1880.** L'étiologie du charbon, *Colin* et *Pasteur*, 27 à 59. — Revue de toxicologie, 153. — Narcotine et analogues, *Beckett* et *A. Wright*, 158 à 207. — Extraction des parfums par le chlorure de méthyle, *Vincent*, 230. —

Choléra des poules, 327. — Les parasites des animaux dangereux, *Dumas*, *Pasteur* et *Blanchard*, 439. — La putréfaction, *Kingzett*, 446. — Alcaloïdes des vératrum, 494. — Alcaloïdes mydriatiques, *Ladenburg*, 566-571. — La vaseline, 579. — La septicémie et les germes, *Pasteur*, 593. — Cinchonine et cinchonidine, *Skraup*, 621. — Toxicologie légale en Italie, 689. — Nouveaux réactifs des alcaloïdes, l'acide perchlorique, 695. — La quinamine, *Oudemans*, 735. — La quinine, *Ramsay* et *Dobbie*, 748. — Maladies infectieuses et les vaccins, *Pasteur* et *Guérin*, 782. — L'aspidospermine, *G. Fraude*, 785. — Quinine, cinchonine et cinchonidine, 860. — Etiologie du charbon, *Pasteur*, *Chamberland* et *Roux*, 993. — La diarrhée, *Dr Ferrand*, 1023-1150. — Pourquoi l'arsenic est toxique, 1030. — Les alcaloïdes cadavériques, *Brouardel* et *Boutmy*, 1140. — Odeurs de Paris, *Deville*, 1182. — La cure de raisins, *Dr Dequesne*, 1256. — Nomenclature des alcaloïdes du quinquida, 1315. — Le ferrocyanure en thérapeutique, 1323. — **1881.** L'écorce de coto, 77-131. — Hygiène publique, les odeurs de Paris, *A. Girard*, 115. — Toxicologie, dosage de l'arsenic, 227. — Le patchouli, *Sawer*, 250. — Longue durée des germes charbonneux, 283. — L'inuline, *Kiliani*, 324. — Le charbon, *Colin* et *Boulay*, 369-697. — Acide salicylique, 397-537. — Alcaloïdes des quinquinas, 432. — L'essence de linaloï (bois de rose femelle), 554. — Absorption des eaux minérales par la peau, *Champouillon*, 556. — Transformation de la morphine en codéïne, *Grimaux*, 570. — Les ptomaïnes et les matières vénéneuses produites par l'homme, *Brouardel*, *Boutmy*, *Gautier*, 732. — Conquinamine, *Oudemans*. 767. — Alcaloïdes de la piturie, *Liversidge*, 774. — Alcaloïdes, *Koenigs*, 803 922-995. — Vaccination charbonneuse, expérience de Chartres, 869. — Le venin du cobra de l'Inde, *A. Gautier*, 885. — L'acide salicylique dans l'art vétérinaire, 892. — Maladies de la peau chez l'enfant et le vieillard, 908. — La pharmacie à l'Exposition de 1878, 933. — Préparation de la quinine aux Indes. 979. — La coniine, *J. Schorn*, 981. — Fabrication de la vanilline, 1047. — Fabrication de l'acide salicylique, 1049. — Fabrication de la quinine en Allemagne et en Italie, 1059. — La pilocarpine, 1082. — Quinamine, conquinamine, etc., 1111. — La cinchonamine, *Arnaud*, 1128. — Falsification des essences, *Kelly*, 1162. — **1882.** Alcaloïdes mydriatiques, *Ladenburg*, 33. — Les trichines, *Rochester*, 62-334. — Etudes sur divers alcaloïdes, 84-148-164-195-201-279-305-439-534. — Dangers du chloroforme impur, 138. — Bases quinoléïques, 132. — La caféine, *E. Fischer*, 381-433. — Les antiseptiques. *R. Koch*, 423. — Alcaloïdes cadavériques, 422. — La teinture d'iode, *Casthelaz*, 425. — Ferments et maladies, *Duclos*, 476. — La tropine, 506. — Drogues nouvelles de l'Inde, *Warden*, 542. — La découverte des ptomaïnes, *A. Gautier*, 560-580. — L'alcool et l'essence d'absinthe, 685. — Etudes sur les antiseptiques, 698. — Les ptomaïnes et leur importance dans les recherches judiciaires, 764. — Revue de biologie, 834-1076. — **1883.** Le rouget des porcs, 23. — Revue de biologie, 45-659. — Etudes sur divers alcaloïdes, 95-479. — Vaccination contre le charbon, 115. — Physiologie de la vision, 168. — Extraction des parfums à froid, *Laurent Naudin*, 174. — Falsification du sulfate de quinine des hôpitaux, 289. — L'acide salicylique dans la fièvre typhoïde, *Vulpian*, 336. — Du rôle des microbes dans la pathologie, *Boulay*, 434-519. — Essence d'angélique, *L. Naudin*, 490-910. — Les préparations d'ergot, 903. — Médication cuivrique contre le choléra, 966. — Le parasite de la tuberculose, *Bouchardat*, 1075. — Production et dosage de l'urée, *Hugounenq*, 1097. — Antiseptiques, 1109. — Inhalations médicamenteuses, 1168. — **1884.** Vaccination du rouget des porcs, *Pasteur* et *Thuilier*, 87. — Antiseptiques et bactéries, *P. Miquel*, 170. — Ptomaïnes, *G. Pouchet*, 253. — La vaseline, *J. Otto*, 426. — Essence de Wintergreen contre le rhumatisme, 516. — La cinchonamine, *Arnaud* et *Padé*, 869. — L'antipyrine, 1171. — Alcaloïdes divers, 1187. — Principes piquants des plantes aromatiques, *Tschirsch*, 1248. — **1885.** L'aloès, *Dr Squibb*, 104. — La lumière solaire et les germes de microbes, 218. — Alcaloïdes divers, 296-720-837. — Leucomaïnes, *A. Gautier*, 421. — Les toxémies, *P. Legendre*, 499. — Emplois thérapeutiques du nitrite d'amyle, 524. — Expériences sur la fièvre jaune par une commission de médecins anglais, 708. — Les alcaloïdes dans les urines pathologiques *Villiers*, 752. — La terpine dans les maladies des voies respiratoires, 936. — Propriétés physiologiques du sulfure de carbone, 941. — La putréfaction et les antiseptiques, *B. Sanderson*, 966. — Vaccination anticholérique du *Dr Ferrand*, 1011. — Etudes sur la papaïne, 1198. — **1886.** Examen du sulfate de quinine commercial, 92. — Cupréïne, 170. — Alcaloïdes dérivés de la destruction des tissus animaux, *A. Gautier*, 241. — La tyrannie des microbes, 453-579. — Travaux divers sur les alcaloïdes, 475-660-825-924-1327-1415. — Innocuité de l'acide salicylique, *Kolbe*, 1360. — Les sels de bismuth comme antiseptiques, 1440.

*
* *

1887. La papavérine, *Goldschmidt*, 10. — Cinchonidine, 245. — Fruits du cubèbe, 371. — Chromate de quinine, 602. — Essai du sulfate, 638. — L'antipyrine, *G. Sée*, 730. — Analyse du sulfate de quinine, *de Vrij*, 810-945 — Régime lacté et excrétion de l'urée, *Chibret*, 862 — Les feuilles de *gymnema sylvestre*, 967. — Alcaloïdes de la coca, *Hesse*, 1199. — Alcaloïdes,

Armstrong, 1308. — Hydroquinine, *Hesse*, 1416 — **1888.** Fabrication de la santonine, *Busch*, 13. — Alcaloïdes du quinquina 228. — La diastase, *Lintner*, 257. — Putréfaction et antisepsie, *Thomson*, 290-481. — L'industrie des parfums à Grasse, *Warrick*, 676. — La morphine, *O. Hesse*, 689. — Nouveaux antiseptiques, 846. — **1889.** La narcotine, *Roser*, 281. — L'impérialine, *Froegner*, 529. — Sur la morphine, *Knorr*, 1419 — **1890.** Essence de citronnelle, *Dodge*, 214. — L'hydrastinine, 216. — La narcotine, 378-480. — L'antipyrine, *Patein*, 389. — Nouveaux médicaments synthétiques, 484. — Essai des essences par l'acide sulfurique et par l'iode, 713. — Musc naturel et musc artificiel, *Baur*, 718. — Le fucusol, 1033 — Le phénol du sassafras, 1035. — Essences diverses, 1040. — **1891.** Le lysol, 165. — Essence de bouleau, 168. — Cocaïne et atropine, *Einhorn*, 169. — Nouveaux désinfectants, 294. — Alcaloïdes de la belladone, 510. — Citronnelle, 514. — Analyse des essences, 516. — Solution saturée de sulfate de quinine, *Prunier*, 519. — Les terpènes et le camphre, *Wallach*, 801-919. — Fabrication de la quinine aux Indes, 938. — Musc artificiel, *Baur*, 1024. — Essence de roses d'Allemagne et de Turquie, *Eckart*, 1145. — **1892.** Hydrastine, *Freund*, 284. — Antiseptiques et produits médicinaux dérivés du goudron, *A. Trillat*, 5-166-338. — Divers alcaloïdes, 508, — **1893.** Essences d'ail et d'oignon, 125. — Alcaloïdes des solanées, *Hesse*, 293. — l'iridine, glucoside de la racine d'iris, *G. de Laire* et *F. Tiemann*, 909. — Revue des travaux récents sur les essences, 946. — **1894.** Le parfum de la violette, *Tiemann* et *Kruger*, 5. — Alcaloïdes de la coca, *Hesse*, 61. — Cinchonine et dérivés, *Hesse*, 359. — Le tanin du houblon, 694. — Muscs artificiels, *Baur*, 721. — Constitution des alcaloïdes du quinquina, *Gassmann*, 774. — **1895.** Les salicylates de bismuth, *Thabuis*, 16. — Alcaloïdes du quinquina, *Clauss*, 124. — **1896.** La nicotine et ses dérivés, *Pinner*, 265. — Créosote de hêtre, 281. — Essences diverses, synthèse d'une *méthylhepténone*, 823.

***

1897. Essence de limon, 233. — Fraude des médicaments, 405. — Constitution des alcaloïdes du quinquina, *Gassmann*, 416. — Récentes études sur les essences et parfums, 706-787-880. — **1898.** Thérapeutique de l'hyperacidité et de l'hypoacidité, dosage de l'acidité urinaire, *H. Joulie*, 161. — Constituants de l'essence de roses, *Erdmann*, 339. — L'ozone dans la préparation des parfums artificiels, *Trillat*, 351. — Kétones de la violette et combinaisons de la série du citral, *Tiemann*, 608-695. — Essence de houblon, 746. — **1899.** Stéréochimie et vitalisme-*Japp*, 81. — Travaux récents sur les huiles essentielles et la chimie des terpènes, *Gerber*, 312, 477-717-853. — La stéréochimie et la physiologie, *E. Fischer*, 385. — Recherche du sang par le gaïac, *E. Schaer*, 420. — Extraction et dosage des alcaloïdes, 425 — La purine et ses dérivés, *E. Fischer*, 466-552. — Essence de jasmin, *Hesse* et *Muller*, 787. — Citronellal et méthylhepténone, *Tiemann*, 798. — **1900.** Anesthésiques locaux, mydriatiques, *P. Gloess* et *R. Bernard*, 302. — Essence de jasmin, *A. Hesse*, 434. — Le géraniol, la pulégone, l'isopulégone, 438. — Etudes sur diverses essences, cresson, bourgeons de peuplier, 451. — Produits pharmaceutiques à l'Exposition universelle, 721. — **1901.** Essence de sabine, *E. Fromm*, 171. — Verveine, jasmin, roses, 183. — Titrage et essai physiologique des extraits pharmaceutiques, 519. — Essence d'oranges douces, 577. — Essence de roses allemandes, 581. — Ether méthylanthranilique dans les essences, 586. — Térébenthine de l'abies canadensis, *Tschirch* et *Bruning*, 695. — Térébenthine du Jura et térébenthine de Bordeaux, 702. — **1902.** Parfums chimiques et naturels à l'Exposition de 1900, *Tiffeneau*, *Bernard* et *Gloess*, 321-497. — Produits pharmaceutiques à l'Exposition, 705. — Essence de jasmin, *A. Hesse*, 752. — Essence de fleurs d'orangers, *A. Hesse* et *O. Zeitschel*, 761. — Alcool phényléthylique dans l'essence de roses, 767. — Etudes sur l'édestine, 830. — **1903.** Travaux récents sur les essences et la chimie des terpènes, 453-625-864. — **1904.** Essences d'acore et de rue, 214. — Essence de tubéreuse, étude sur l'enfleurage, *A. Hesse*, 221. — Le nérol et ses éthers, 227. — **1905.** La calaméone de l'essence d'acore, 359. — Essence de jasmin, *A. Hesse*, 362. — Extraction des parfums par dissolvants volatils, *H. von Soden*, 364. — Dérivés de l'ombellulone, *H. Lees*, 622. — Essence de laurier de Californie, 625. — Essence de tilleul, 630. — Nouveaux constituants de l'essence de roses, 631. — **1906.** La corydaline, *Haars*, 19. — La spartéine et la lupinidine, 38. — La vératrine, 123. — Essences de rue, de romarin, de lavandes et d'aspic, *Birkenstock*, 352.

XVI. — Académies et sociétés savantes. Expositions universelles, variétés scientifiques, droit industriel, brevets.

J'ai réuni sous ce titre les divers sujets auxquels la chimie ne touche pas directement, mais dont il est indispensable que soit informé tout lecteur s'intéressant au mouvement intellectuel et à l'évolution de la société contemporaine : aéronautique, navigation sous-marine, découvertes

géographiques, anthropologie, querelles académiques, questions de droit industriel, sciences dites occultes parce qu'encore inclassées dans la hiérarchie officielle de nos connaissances, etc.

Ces variétés scientifiques forment pour ainsi dire le « feuilleton » du *Moniteur Scientifique.* Bien qu'écrites au courant de l'actualité, la plupart de ces études ont conservé une réelle valeur de documentation.

Il en est de même pour le chapitre 17 et dernier de notre classification : « biographies, nécrologies, notices historiques, bibliographie » que tout historien des progrès scientifiques au siècle dernier devra consulter. Presque toutes les biographies de savants étrangers ne se trouvent dans aucun autre recueil de langue française. Quelques-unes, comme les biographies de Hofmann, de Grimaux et d'autres ont été écrites spécialement pour le *Moniteur Scientifique.*

Parmi les notices bibliographiques, je n'ai retenu que les Comptes rendus détaillés consacrés par les collaborateurs du Journal à quelques œuvres maîtresses. Il m'a semblé inutile de mentionner, même par un titre, les très nombreux ouvrages de chimie pure et appliquée parus durant ces cinquante ans et signalés par une analyse sommaire au fur et à mesure de leur apparition.

1858. L'alchimie, 871. **1860**. La société chimique de Paris, un mot de *Faraday*, 559. — **1861**. Les mangeurs d'arsenic, *E. Knopp*, 105 à 115. — Ignorance des savants sur les recherches industrielles, 195. — Champignons vénéneux, *Pouchet*, 317. — Les eaux minérales d'Utique, *Guyon*, 418. — Comité d'hygiène, les coliques de plomb, 445. — L'antiquité de l'hydrothérapie, 440. — Un métal mort-né, 558. — Les plaintes de la momie, 612. — **1862**. Le nœud vital, *Flourens*, 190. — Jugement du procès de la fuchsine, *Renard* frères et *Franc* contre *Monnet* et *Dury*, 121. — Coup d'œil sur l'Exposition universelle de Londres, *Burger*, 345 et 428. — Procès de la fuchsine, 427-679. — Les acquisitions que la science fournit à l'industrie, discours de *Balard*, 568. — Odeurs et saveurs, *Nicklès*, 692. — La météorologie et Mathieu de la Drôme à l'Académie, 777. — La société industrielle de Mulhouse intervient dans la querelle du rouge d'aniline ; les fabricants français transportent leur industrie en Suisse et en Allemagne, 793. — La lune de Vénus et Montaigne astronome, 804. — **1863**. La priorité de Crookes et de Lamy dans la découverte du thallium, 8 et 109. — Les procès du rouge d'aniline, *G. Kœchlin*, 11-136-271-314-712. — Généralités sur l'Exposition universelle de Londres, 1862, *Kopp*, 16. — La chimie organique et la pharmacie, *Berthelot*, 176. — La découverte du 1er fossile humain, *Boucher de Perthes*, 357-426. — Les résultats scientifiques de l'aérostation, *Glaisher* et *Radau*, 540. — La médecine au Japon, 714. — Essai sur la production des sexes chez les animaux, 909. — **1864**. Les procès de l'aniline, 40. — Pasteur et les hétérogénistes, 121. — Alliances consanguines, 173. — Cours de chimie de *Berthelot*, 257. — Les lectures scientifiques et les soirées de la Sorbonne, 311-349-445-575. — Rendement des machines à vapeur comparé à celui des bouches à feu, 319. — Officiers de santé et pharmaciens, leurs pétitions, 403-860. — Préparations cosmétiques, 500. — L'affaire, *La Pommeraye*, 518-570. — Le singe perfectionné de *Flourens*, 703-1001. — Gravure en taille douce, application des Beaux-Arts à l'industrie, 759-763. — Les nitrières de l'Equateur, 800. — Prix de 50 000 francs à *M. Ruhmkorf*, 939. — Le sommeil léthargique, 1021. — Le congrès de *Giesen*, 1038-1071. — **1865**. Procès du bleu d'aniline en Angleterre, 5 à 13-141-214. — Chroniques du merveilleux, 90-143-238-281-314-371-405-448-495-571-590-660-691-965-1018-1104. — La chimie de Naquet, compte rendu par *E. Grimaux*, 93. — La physionomie, *Gratiolet*, 97. — Toujours les procès de l'aniline, 176-622-721. — Conférences à la faculté de Clermont, 316. — Le banquet d'adieux de *A. W. Hofmann* à son départ de Londres, 480. — **1866**. Chroniques du merveilleux, 40. — (Classification des sciences), 83. — (Transmission de la pensée ; la mésaventure des frères *Davenport*, 124. — (Le rêve), 164-227-277-317-366-464-518-569-615-675-760. — Le choléra, 51. — Empoisonnements de laboratoire par le mercure-méthyle, 142. — La chaleur animale, *Berthelot*, 145. — Les huitres d'Arcachon, 178. — Récompenses à l'Exposition de 1862 à Londres, 193. — Les bêtes de la mer d'après *Victor Hugo*, 281. — Critiques de la loi des brevets, 329. — Les spécialités en pharmacie, 416. — Les procès de l'aniline, 417-747. — L'industrie des cordes harmoniques, 451. — L'ivoire et ses succédanés, 457. — Réquisitoire contre les bonnes sœurs des hôpitaux, 522. — Une automobile à vapeur, 566. — Le café explosif de *Babinet*, 1025. — Les laboratoires de chimie dans les Universités allemandes, 1041.

* * *

1867. Organisation des carrières scientifiques, 1. — Procès des couleurs d'aniline, 56. — Les nouveaux laboratoires allemands, rapport avec plans, 65-114-496. — Ouverture de l'Exposition de 1867, 269. — Les arts chimiques à l'Exposition, *Mène*, 397-449. — Le banquet des chimistes à l'Exposition, 432. — La locomotion sur les routes, *Séguié*, 479. — Les récompenses à l'Exposition, 545-609-673. — Lettres attribuées à Pascal, à Newton, à Galilée, etc., les autographes faux de M. *Chasles*, 779-891-1030. — **1868**. Encore les documents faux, 2-7-702. — La Société chimique de Berlin, les Berichte, 110. — Collections de produits chimiques du *Dr Quesneville*, 529. — L'athéisme à l'école de médecine, 577. — Guérison de la rage, *Alex. Dumas*, 620. — Effets curieux de la foudre, 665-797-946. — **1869**. L'origine de la vie, *Pennetier*, 181. — Les forces physiques et la pensée, *Tyndall*, 192. — La source des faux autographes de *Chasles*, 453-473-739-789-834-1168. — Action de la chaleur sur les manuscrits, expertise de l'ancienneté des encres, 857. — L'industrie chinoise, *Dr Bergeron*, 1124. — **1870**. Rapide accroissement de la Société chimique de Berlin, 298. — Mécanique physiologique ; la théorie du vol, *Marey*, 393. — Les chiens enragés, *Bouley*, 403. — Diffusion de l'instruction scientifique en Europe, 506. — Le Muséum et l'enseignement libre, 606. — Procès de la fuchsine ; nouvelle attitude du tribunal de Lyon, 648. — L'annonce de la guerre avec la Prusse, 763. — Circulaire du ministre des affaires étrangères aux agents diplomatiques, 817. — Protestation de l'Institut contre le bombardement, 849. — La question de l'alimentation pendant le siège, 881-913-973. — La liberté de la presse, 907. — Les sinistres en mer, 929 à 954. — Séance du 15 juillet à la chambre des députés, 945. — Janssen part en ballon pour observer une éclipse, 989. — La démission de *Dumas*, 1007. — **1871**. Préface de l'abbé Moigno. — Les obus sur Paris, 7. — Le bouillon d'os, *Chevreul*, 10. — L'arrestation de *Thenard*, 20. — Purification des graisses pour les rendre comestibles, recette académique pour les fritures, 26. — La correspondance par ballons et pigeons messagers, 32. — La capitulation de Paris, 127. — Le rôle social de la science, 169. — Réflexions sur la science en France, 179. — Le voyage de M. *Janssen*, 186. — Faits politiques ; les débuts de la commune, 203. — Réorganisation des études scientifiques en France, *Sainte-Claire Deville*, 237. — Les otages, 254. — Les savants allemands et l'Académie, 272. — Les principaux décrets de la Commune, 275-357-436. — Les mangeurs et les fumeurs d'opium, 312. — Les mots scientifiques dérivés du grec et de l'arabe, 347. — Les spirites dévoilés, 428. — Rôle de l'imagination dans la science, *Tyndall*, 558. — Recherches expérimentales sur une force nouvelle, *W. Crookes*, 565. — Impôts nouveaux, taxe sur les allumettes, 626. — **1872**. La direction des ballons, *Dupuy de Lôme*, 175. — Le mètre international, 924. — La monnaie de platine, *Jouglet*, 1003. — Essai de lumière oxhydrique à Paris, 1016. — **1873**. Des moyens de rafraîchir l'air, 275 à 302. — Restauration des peintures à l'huile, *Pettenkofer*, 705. — La chimie à l'Exposition de Vienne, 801. — La boussole *Duchemin*, 1047. — **1875**. La catastrophe du Zénith, 439. — Les scaphandres, 761. — La chimie est une science anglaise, 975. — Le bureau des longitudes, 1069. — **1876**. Exposition industrielle de Mulhouse, 621. — L'Académie ne comprend rien au radiomètre, 734. — L'Académie reste spiritualiste, 737. — La mer intérieure du commandant *Roudaire*, 862. — Les querelles de Grawitz à propos du noir d'aniline, 1898. — Discussions de Sainte-Claire Deville et de la Commission du mètre, 1267.

* * *

1877. Du rôle de l'imagination dans la science, *Méhay*, 1160. — Protection des inventions, 1067. — Association française pour l'avancement des sciences, 1241. — **1878**. L'invention des microbes, 458. — **1180**. Inauguration de nouveaux laboratoires de chimie à Genève, 125. — Les faux diamants de *J. Mactear*, 329. — Les voyages au pôle de *Nordenskioeld*, 434. — Le percement du Saint-Gothard, 438. — Le passage du Nord Ouest, *Nordenskioeld*, 556. — Le procès des abeilles et des raffineurs, 918. — **1881**. L'eau et l'air, conférences de *Tyndall*, 212-330-465 527-630. — La population de la Terre, 259. — Discussion sur les ferments, Colin, Brouardel, etc., Pasteur ne va plus à l'Académie de médecine, 559. — Le projet de mer intérieure du Sahara par le commandant *Roudaire*, 693. — Le radiophone, *W. H. Preece*, 852. — École de chimie de Mulhouse, 890. — Exposition d'électricité et Congrès des électriciens, 899-977-1072. — Les définitions adoptées au Congrès des électriciens, 1063. — **1882**. L'hérédité de l'accent, 46. — La métalloscopie, *Dumontpailler* et *Magnin*, 128. — Le fondeur de chiens, 161. — Le tunnel sous la Manche, 792. — La teinture des cheveux, *Naquet*, 880. — Le système métrique en Angleterre et le tunnel sous la Manche, *W. Siemens*, 996. — Action de l'huile sur les vagues de la mer, 1217. — **1883**. La lutte contre le phyloxéra en Suisse, 12. — Action de l'huile sur la houle, 129. — Transmission de la force à distance, *M. Despretz*, 300-1172. — La pension de Pasteur à la Chambre des députés, 794. — Le mal des montagnes, le *puna* des Andes, *D'Abbadie*, 883. — Les baisses barométriques et les éruptions volcaniques, *Francis Laur*, 902. — Le tremblement de terre d'Ischia, 1065. — La Société helvétique des amis des sciences, 66e session, 1142. — **1884**. La pourpre des anciens, *Berthelot*, 83. — La convention du mètre

et le méridien de *Greenwich*, 97. — L'Exposition nationale suisse de 1883, *Lunge*, 659. — La rage, *Pasteur*, *Chamberland* et *Roux*, 734. — Législation. L'affaire des vins salicylés, 1065. — Navigation aérienne, expériences de *Renard* et *Krebs*, à Chalais-Meudon, 1047-1083. — **1885**. Les procès de l'aniline, *C. Koechlin*, 320. — Les monotrèmes d'Australie, 785. — Hallucinations chez les hystériques. Action des médicaments à distance, 1022. — Les applications de la science à l'industrie, *H. E. Armstrong*, 1107. — La vaccination contre la rage. *Pasteur*, 1219. — **1886**. Exposition internationale des inventions. *Watson Smith*, 47. — Le devoir entier du chimiste et le nouvel Institut de chimie anglais, 274. — Le procès Grawitz et les troubles de Renaix, 401. — Navigation sous marine, *G. Zédé*, 576. — Les querelles Grawitz, *H. Koechlin*, 689-782. — Eruption de l'Etna en mai et juin 1886-941. — Le métronome normal, *C. Saint-Saens*, 945. — Le vinage et l'alcoolisme, discussion à l'Académie de médecine, 997 à 1032-1201-1403. — L'infusion de thé, *Wilhelmine M. Green*, 1114. — L'éruption du *Krakatoa*, 1123. — Statistiques de l'Institut Pasteur, 1410.

*
* *

1887. Le vinage et l'alcoolisme à l'Académie de médecine, 66. — Respiration des chanteurs, *A. Piltan*, 93. — L'acide salicylique et les aliments à l'Académie de médecine, 203-332. — L'affaire *Grawitz*. 251. — Les premiers chemins de fer en France, 452. — Action physiologique de la saccharine, 639. — L'effet de l'huile sur les lames de la mer, 865. — Expériences sur l'hypnotisme, *J. Luys*, 1249 — **1888**. Action des médicaments à distance, *Peter*, 507. — **1889**. Contrôle officiel des thermomètres en Allemagne, 248. — Procès *Grawitz*, 1145. — Une visite à l'Exposition, 1216. — Empoisonnement par l'oxyde de carbone, 1271. — L'absinthe à l'Académie de médecine, 1339 **1890**. Les ignifuges à l'Exposition, 168. — La tuberculose, *R. Koch*, 1267. — **1891**. Fonctionnement des chaudières à vapeur, *De Molins*, 16. — La tuberculine, *Koch*, 178. — La tuberculine, *Metchnikoff*, 724-965. — **1892**. La nomenclature chimique au Congrès international de Genève, *Béhal*, 401. — Inflammation spontanée du sulfure de carbone, 518. — **1896** La loi sur les boissons et l'alcoolisme, *Riche*, 29-118. — Exposition nationale de Genève, *De la Harpe* et *Dussaud*, 561-865.

*
* *

1897. L'Exposition de Berlin de 1896, *Gerber*, 329-431. — **1898**. Le carbure de calcium devant les tribunaux, 522. — Inauguration des cours de l'école de physique et de chimie, *Lauth*, 833 — **1899**. Le carbure de calcium devant les tribunaux, 241. — Le procès des anisolines (pagination des brevets, 3). — **1900**. L'école de physique et de chimie et le conseil municipal de Paris, 120. — Le monopole du camphre au Japon, 312. — Composition des cylindres de phonographes, 667. — **1902**. Histoire de la synthèse de l'alcool. *P. Fritzche*, 647. — **1903**. Historique de la fixation de l'azote de l'atmosphère par le sol et les végétaux, *L. Naudin*, 225. — Les dépôts dans les chaudières à vapeur, 297. — **1904**. Exposition de *Dusseldorf*, 145. — Une crise dans la science, *A. Naquet*. 321. — Quelques documents sur l'histoire du carbure de calcium, 401. — **1905**. Le four Moissan à l'Exposition de Saint Louis, 66. — Le carbure de calcium devant les tribunaux, 378 782. — L'or dans l'eau de la mer, *De Wilde*, 668 731. — Le soufre américain en Europe, 784 — **1906** Médaille d'or du *Moniteur Scientifique* à l'Exposition de Bruxelles, 58. — Recrutement de l'enseignement supérieur, 460-536. — Les cendres de la dernière éruption du Vésuve, *S. Zinno*, 519.

XVII. — Biographies, nécrologies, notices historiques, bibliographie.

1858. Notes sur Gerhardt et Laurent, 655. — **1859**. Eloges de Berzélius et de Humboldt, 199. — Etudes sur Lavoisier, *F. Hœfer*, 209-409. — Eloge de Geoffroy Saint Hilaire, 457. — **1860**. Eloge de Thénard, 521. — Pouchet, 680. — Fin du cours de chimie appliquée à la teinture, dont le premier volume a paru il y a 32 ans, *E. Chevreul*, 752. — **1862**. Eloge de Laurent et de Gerhardt, *Wurtz*, 4 3. — La légende de Salomon de Caux, 533. — V. Despretz, par l'*abbé Moigno*, 247. — **1864**. Eloge de Kepler. *Bertrand*, 77. — Henri Rose, 385. — Copernic et ses travaux, *Bertrand*, 577 — Becquerel, *Crace-Calvert*, 756. — Tycho-Brahé, *Bertrand*, 865. — Mademoiselle Royer 1051. — Qui a découvert l'oxygène ? 1024. — **1865**. La mort de Verguin, 42. — Le prix Daniel Dollfus et les auteurs de la découverte de l'aniline, 70. — Les travaux de Wurtz et ses prix à l'Institut. 985. — **1866**. Contre Pasteur, 705. — La thèse de E Grimaux pour l'agrégation, Compte rendu, par *Naquet*, 716. — Traité des matières colorantes de Schutzenberger, *Lauth*, 989.

*
* *

1867. Histoire de la chimie de Hœfer, 2e édition, Compte rendu, par *Naquet*, 84. — La mort de Velpeau, 783. — Arrestation de Naquet, 1023. — Les travaux de Faraday, 1025. — **1868**. Naquet et la statistique, 52. — Eloge de Faraday, par *Dumas*, 480. — Eloge de Pelouze, par *Cahours*, 502. — Création de l'école des Hautes-études, 721. — Traduction des œuvres de Darwin, par *Vogt*, 887. — L'Enseignement supérieur en France, 1131. — **1869**. Eloge de Velpeau, 1. — Portrait de Gerhardt, 87. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Wurtz, 97. — Georges Pouchet et le Muséum, 350. — Mort de Nicklès, 352. — Claude Bernard à l'Académie française, 586. — La décadence du Muséum, 653. — Les débuts de l'enseignement de la chimie à Paris, 738. — Les Universités allemandes, 748. — Notice sur Graham, *Williamson*, 1109. — **1870**. Les procès de l'abbé Moigno ; ses querelles avec le *Moniteur Scientifique*, 201. — La révocation de Le Verrier, 203. — La thèse de Ph de Clermont, par *Naquet*, 379. — Radau chargé d'étudier l'organisation de l'enseignement mathématique en Allemagne, 555. — La vie de Magnus, 657. — La mort d'Abel à 25 ans, 660. — Notice sur Bolley, 782. — **1871**. Eloge de Pelouze, par *Dumas*, 151. — La mort de Robert Houdin, 518. — La thèse de doctorat de G. Quesneville, *abbé Moigno*, 824. — L'état de la chimie en France, lettre à Wurtz, par *Kolbe*, 914. — Que deviennent les professeurs de l'Université de Strasbourg ? 918. — **1872**. Le rôle de Lavoisier et de Scheele dans la constitution de la chimie, *Volhardt*, 50. — A propos de la préface du dictionnaire de Wurtz, 70 et 73. — La découverte du chloroforme, *Liebig*, 520. — La discussion de Pasteur et de Frémy, 988. — **1873**. — Le Dr G. Lebon, 34. — Opinion de Liebig sur le *Moniteur Scientifique*, 39. — Cahours et la Société chimique de Berlin, 185. — Claude Bernard et l'absinthe, 349. — Mort de Liebig. Ses débuts à Paris, 462. — Eloge de Liebig, *Hofmann*, 467. — Histoire des sciences de Hœfer, *Jean l'ermite*, 633. — Crace-Calvert, 1036. — **1874**. Le cinquantenaire de Becquerel, 545. — La pension de Pasteur, 782. — Opinion de Tyndall sur la philosophie naturelle en France, 1041. — Explosion de l'usine Poirrier, 1146. — **1875**. Contre Pasteur, 12. — Liebig par *Kolbe*, 195 à 223. — Discussions entre Pasteur et Gosselin, 284. — Distinction entre les produits organiques naturels et les produits organiques artificiels, *Pasteur*, 856. — **1876**. La mort d'Emile Kopp, 95. — Mort de Balard, histoire de sa découverte, 521. — Nécrologie E. Kopp, 748.

*
* *

1877. Le Dr Bastian et Pasteur, 319. — La découverte du brome, 441. — La mort de Le Verrier, 1173. — **1878**. La mort de Becquerel, 239. — Eloges de Regnault et de Claude Bernard, 487. — **1879**. Le commencement du Panama, 632. — Les splendeurs de la foi, de l'*abbé Moigno*, 915. — Un pharmacien du XVIe siècle, Jean Fernel de Clermont, 1215. — **1880**. Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie de Berthelot, analyse par Marignac, 234. — La mort du général Morin, 327. — Biographie de Dumas, par A. W. Hofmann, 355. — Inauguration de la statue de Blaise Pascal, à Clermont-Ferrand, 1000. — L'invention des lunettes d'approche, 1186. — **1881**. Les Mondes de l'abbé Moigno, 1083. — **1882**. Le banquet Chevreul, 341. — Théorie générale de l'action chimique, par Maumené ; une pseudo-synthèse de la quinine, 467. — Notice sur *Ch. Darwin*, 559. — Eloges de Littré et de Pasteur, par *Renan*, 570. — **1883**. La vie et les travaux de F. Woehler, 707 à 793. — **1884**. La mort de Dumas, 501. — Eloges de Charles et de Henry Sainte-Claire Deville, 642. — Mort de Wurtz, 655. — **1885**. Eloge de François Arago, *Jamin*, 403. — Les manuscrits de Regnault, *Izarn*, 762. — **1886**. Le centenaire de Chevreul, 691-1193.

*
* *

1887. Les 102 ans de Chevreul et l'Académie de Berlin, 1239. — La statue de Nicolas Leblanc, *E. Peligot*, 1243. — **1888**. Eloge de Kirchhoff, *Hofmann*, 108. — **1889**. La fin du *Moniteur Scientifique*, 1273. — La vie de Pasteur, *H. Roscœ*, 1353. — La mort du Dr Augustin Quesneville, 1401. — **1890**. Le *Moniteur Scientifique* jugé par Hofmann, 43. — Camille Kœchlin, *P. Schutzenberger*, 773. — Le Lavoisier et la révolution chimique de *Berthelot*, 777. — Eugène Péligot, *A. Girard*, 885. — **1891**. La vie et les travaux de Stas, *W. Spring*, 819. — **1892**. P. Griess. — R. Maly. — L. Barth. — V. von Richter, 461 à 464. — **1893**. Progrès de la chimie pendant le dernier quart de siècle, jubilé Hofmann, 5. — Le jubilé Pasteur, 75. — **1894**. Helmholtz, *Raveau*, 782. — **1895**. Pierre Figuier, 5. — Lothar Meyer, 755. — Louis Pasteur, 765. — **1896**. L'œuvre de Pasteur et ses conséquences, *E. Frankland*, 401. — A. Kékulé, 630. — Raulin, 631. — A. Combes, 904. — E. Sell, 905.

*
* *

1897. La vie et l'œuvre de A. W. von Hofmann, *Nœlting et Gerber*, 89. — Traité des matières colorantes organiques artificielles, *L. Lefèvre*. — Chimie des matières colorantes artificielles, *Seyewetz et Sisley*, 171. — Gustave Rousseau, 407. — R. Frésénius, 554. — Bourgoin, 555. — Victor Meyer, 706. — **1898.** A. Joly, *Gernez*, 81. — Sir Henry Bessemer, 382. — Aimé Girard, 384. — Thomas Holliday, 455. — Leçons de chimie de P. Schutzenberger, 630. — **1899.** La vie et les travaux d'Aimé Girard, *Lindet*, 19. — Ch. Friedel, *E. Charon*, 621. — R. Bunsen, 770. — E. Frankland, 771. — A. Terreil, 772. — P. Freda, 772. — **1900.** F. Tiemann, *E. Fischer*, 129. — Le cinquantenaire d'Auguste Houzeau, 198. — L'œuvre scientifique de E. Grimaux, *Gerber*, 641. — Le dernier ouvrage sur Ch. Gerhardt, *A. Naquet*, 785. — **1901.** Histoire de la synthèse de l'indigo, *Ad. Baeyer*, 145. — Historique de la fabrication de l'indigo artificiel, *H. Brunck*, 159. — R. Kœnig, 736. — **1902.** R. Hasenclever, 783. — Sir F. A. Abel, 863. — J.-J. Hummel, 864. — **1903.** Thermochimie, *P. Duhem*, 81. — Historique de la poudre sans fumée, *Wild*, 655. — Ch. E. Gassmann, 904. — **1904.** Histoire de la synthèse de l'alcool, *L. Naudin*, 5. — Svante Arrhenius, *R. Abegg*, 241. — Inauguration du monument de Pasteur, 637-731. — C. Winckler, 877. — E. Duvillier, 920. — Lobry de Bruyn, 920. — **1905.** Le jubilé Nœlting et l'école de chimie de Mulhouse, 908. — **1906.** Jubilé de W. Perkin, 782. — Le Comité international des poids atomiques et son rapport pour 1906, *G. D. Hinrichs*.

VARIA

La faillite du Prix Nobel.

Nous parlons pour le Comité Nobel de chimie, ne sachant si les mêmes observations devront s'appliquer aux autres comités. La mort de son président, P.-T. Clève, qui avait toujours veillé avec un soin jaloux à ce que la volonté du testateur fût respectée, devait laisser prévoir la faillite à laquelle nous assistons, et les nouvelles mœurs qu'elle comporte.

Pour avoir aujourd'hui le Prix Nobel (section de chimie), et c'est là l'idée géniale qu'eut M. Henri Moissan, il suffira d'avoir là-bas, à Stockholm, un bon cornac qui, jouant le rôle d'*honnête courtier* s'occupera de votre affaire.

S'il y avait pensé, M. Marcelin Berthelot l'aurait eu depuis longtemps, malgré l'opposition formidable des chimistes allemands qui ne lui pardonneront jamais son rôle à la mort d'Hofmann et que le *Moniteur Scientifique* a raconté [1].

M. Henri Moissan, au contraire, qui est dans le train, y alla sans tergiverser, ce qui lui vaut aujourd'hui, avec la gloire d'avoir enfoncé Berthelot, de mériter les éloges qu'une certaine presse scientifique allemande lui décerne à ce double point de vue.

Après avoir obtenu de la famille Nobel que le mode d'attribution du Prix fut un peu changé, qu'on put le donner à de vieux savants dont les travaux remontaient à un certain nombre d'années, le Comité décerna le Prix Nobel l'année dernière à A. Baeyer.

Par conséquent, dans le même ordre d'idée, c'était entre Julius Thomsen, Cannizzaro et Berthelot que le Comité était appelé à se prononcer cette année avant de revenir à l'attribution du Prix suivant le mode indiqué par Nobel. C'est alors qu'intervint l'honnête courtier qui fit passer M. Moissan, comme autrefois M. Marcelin Berthelot l'avait fait passer à l'Institut contre Edouard Grimaux. Juste retour des moyens peu corrects. Voilà à quoi M. Marcelin Berthelot est arrivé en créant de toutes pièces, à propos du fluor, le nommé Moissan, dont mieux que personne il connaissait l'ignorance crasse, pour faire échouer E. Grimaux à l'Institut. Aujourd'hui, il doit renoncer au Prix Nobel, car il ne saurait accepter de passer, en France, après M. H. Moissan. De plus, pour l'avoir écouté, il s'est attiré la colère du *Moniteur Scientifique* qui ne le lâchera plus. Les publications de Naudin sur l'historique de la fixation de l'azote, de la synthèse de l'alcool et bientôt des corps gras, lui montreront à quoi l'on s'expose lorsqu'on ne se laisse guider que par le désir sénile de tout accaparer.

Mais il n'en résulte pas moins que si les chimistes allemands avaient été mieux inspirés, ils auraient attendu la mort de M. Marcelin Berthelot pour faire attribuer le Prix Nobel à un chimiste français consciencieux, et non à M. Henri Moissan qu'Edouard Grimaux appelait le *Mangin de la Chimie.*

En voulant humilier M. Marcelin Berthelot pour venger Hofmann, ils ont en réalité mis en parallèle, M. H. Moissan qui devient pour le public le seul représentant en France des chimistes, avec leurs illustres savants E. Fischer et A. Baeyer. C'est en même temps leur revanche qu'ils ont voulu prendre de la célèbre phrase de Wurtz : « La Chimie est une science française. » — Il est propre le représentant aujourd'hui, de par le Prix Nobel, de la Chimie française. —

(N. D. L. R.).

***

Inutile de dire que nous avons reçu nombre de lettres au sujet de cette étrange attribution du Prix Nobel ; l'une qui provient d'un ancien élève de Schutzenberger, installé en Alsace, dit en particulier :

« J'ai été étonné de l'attribution du Prix Nobel à Moissan. J'ai parlé récemment à des chimistes « allemands. Ils connaissaient le coup du diamant. Ils appelaient Moissan, Schwindler. Je ne « sais si vous avez assez pratiqué l'allemand pour saisir une nuance. Schwindler est intradui- « sible..... »

(1) *Moniteur Scientifique*, mai **1903**, p. 707 et août **1903**, p. 617.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 novembre 1906. — Observations relatives aux équilibres éthérés et aux déplacements réciproques entre la glycérine et les autres alcools. Note de M. Berthelot.

L'auteur tient à rappeler ses recherches sur les alcools polyatomiques au sujet d'une communication de M. Haller sur l'alcoolyse des corps gras. Il fait remarquer qu'il a déjà publié des recherches sur ce sujet et en même temps sur l'action de l'acide chlorhydrique seul qui détermine l'hydratation des corps gras. L'histoire de l'éthérification est des plus intéressantes au point de vue des idées qu'elle a suggérées et des expériences nombreuses que la recherche d'une théorie valable a suscitées. Sans vouloir ici remonter aux expériences de Grosse, de Fourcroy et Vauquelin qui attribuèrent la formation de l'éther à une déshydratation de l'alcool nous ferons remarquer que ce furent Hennel et Serullas qui attribuèrent la production de ce corps à la décomposition de l'acide sulfovinique. Plus tard, vinrent les travaux de Gay-Lussac. Boullay et Dumas, de Williamson qui établirent d'une façon définitive la théorie de la formation des éthers. On sait enfin que dans ses recherches sur les corps gras, Chevreul arriva à cette conclusion que la saponification de ces corps « pouvait bien faire penser que ces principes naturels sont des éthers de la glycérine et la glycérine un alcool. Du reste, il avait découvert l'éthol et l'avait assimilé à un alcool, ce qui fut confirmé, plus tard, en 1836, par Dumas et Peligot qui produisirent avec l'éthol des éthers semblables à ceux de l'alcool ordinaire. En 1844, Pélouze et Gelis firent la synthèse du premier corps gras. Ils chauffèrent de la glycérine, de l'acide sulfurique et de l'acide butyrique et obtinrent une butyrine, en remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique gazeux, ils obtinrent un produit semblable qui, par saponification, donnait de la glycérine et de l'acide butyrique. Duffy remarqua que la quantité de stéarine qui en se saponifiant forme un équivalent d'acide stéarique ne perd que deux équivalents de carbone pour former de la glycérine. Enfin, en 1854, M. Berthelot constata que la glycérine pouvait donner trois séries de composés en se combinant avec un acide monobasique. Mais d'après ce chimiste la glycérine présentait vis-a-vis de l'alcool la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide nitrique et il ajoutait de même que l'acide azotique ne produit qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à trois séries de sels neutres, les phosphates ordinaires, les pyrophosphates, les métaphosphates. Ces trois séries de sels décomposés par les acides énergiques en présence de l'eau, reproduisent un seul et même acide phosphorique. De même, tandis que l'alcool ne donne qu'une seule série d'éthers neutres, la glycérine donne naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres. Ces trois séries, par leur décomposition totale, en présence de l'eau reproduisent un seul et même corps la glycérine.

« Le double rapprochement que M. Berthelot établit entre l'alcool et l'acide nitrique, la glycérine et l'acide phosphorique n'est exact. dit Würtz. qu'à condition que l'acide comparé à la glycérine soit l'acide phosphorique tribasique. Pour se saturer cet acide prend 3 molécules d'une base telle que la potasse caustique, mais il peut n'en prendre que deux ou même une seule ; de là trois séries de phosphates à 1,2 ou 3 équivalents de base qui correspondent aux trois séries de combinaisons glycériques à 1,2 ou 3 équivalents d'acide. De même que ces trois séries de phosphates ne contiennent qu'un seul acide, l'acide phosphorique tribasique, de même les trois séries de combinaisons glycériques ne renferment qu'une seule base. la glycérine triatomique. Il était donc inexact de comparer aux pyrophosphates les combinaisons glycériques à 2 équivalents d'acide et aux métaphosphates les combinaisons glycériques à un seul équivalent d'acides. Ces trois acides présentent quant à leur capacité de saturation, des différences fondamentales, si la glycérine, triatomique, comme on dit aujourd'hui, ressemble à l'acide phosphorique tribasique, elle ne saurait être rapprochée, quant à sa capacité de combinaison, de l'acide pyrophosphorique bibasique et de l'acide métaphosphorique monobasique. *Comparer la glycérine à la fois à un acide tribasique à un acide bibasiqae et à un acide monobasique, c'était lui attribuer à la fois le caractère d'un alcool triatomique, d'un alcool diatomique, d'un alcool monoatomique. Il y a là une confusion dans les idées qui n'existait pas dans les faits*, car les expériences de M. Berthelot étaient exactes et marquent un progrès très important pour la découverte des alcools polyatomiques.» (Ces derniers mots pour faire passer la critique précédente).

En réalité, M. Berthelot n'avait aucune idée de la polyatomicité de la glycérine. Du reste, si l'on s'en tient à ses conclusions, il semble que la glycérine en se combinant avec 1,2 ou 3 équivalents d'acide devait se déshydrater complètement. Dans la monostéarine, elle perdait ses trois oxhydryles puisque cette combinaison était d'après la conception de M. Berthelot comparable à l'acide métaphosphorique, il en était de même pour les deux autres dérivés stéariques, et si M. Berthelot avait fait l'analyse élémentaire de ses éthers il aurait reconnu qu'il y avait perte de 1 molécule d'eau dans la monostéarine 2 dans la distéarine et 3 dans la tristéarine. Enfin la comparaison entre la glycérine et les différents acides phosphoriques qui par hydratation donnent comme terme ultime l'acide phosphorique tribasique confirme donc l'idée qu'avait M. Berthelot sur une déshydratation complète de la glycérine dans l'éthérification partielle de ce corps ; il ne semble donc pas avoir compris que la capacité de saturation de la glycérine était due à sa fonction d'alcool triatomique. Il faut remonter aux travaux de Würtz sur les glycols pour arriver à une conception claire et nette de la polyatomicité des alcools. Enfin M. Berthelot dit que le fait de la saponification des corps gras par les acides était nouveau et par conséquent inconnu avant lui. Or, il n'en est rien. En effet, vers 1777, MM. Cornette, Achard, Molluet et Souhey publièrent des mémoires sur les savons acides pour répondre, sans doute à l'invitation de l'Académie de Dijon qui, quelques années auparavant en avait fait le sujet d'un concours. On trouve dans le *Journal de physique*, 1780 (chap. LXXXI) une étude de M. Achard qui avait composé six savons avec les acides *sulfurique*, *azo-*

tique, chlorhydrique et certaines huiles telles que les huiles de lin, d'olives, d'œuf, d'amandes douces, la cire, le blanc de baleine, le beurre de cocao, etc., etc. Dans son dictionnaire de 1778, Macquer parle en termes élogieux du mémoire de M. Achard. Camini en 1791 (*Annales de chimie*, tome X, p 107) annonce qu'il a obtenu un *savon blanc acidulé* par l'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive. Caventou dans une lettre adressée à M. Boullay, membre de l'Académie de médecine dans laquelle il fait valoir ses droits de priorité sur M. Chevreul à propos de l'acidification de corps gras par l'acide sulfurique, signale qu'en 1820, il avait fait des recherches à ce sujet et qu'en 1821 au mois d'avril ou mai, ainsi que les procès-verbaux en font foi, il communiqua les résultats obtenus à la société de pharmacie, dans le but de prendre date et d'annoncer que *les huiles d'olives et d'amandes douces et probablement tous les corps gras, pouvaient être acidifiés par l'acide sulfurique concentré, d'une manière analogue à celle de ces mêmes corps par les alcalis.* Dans son *traité de chimie*, 4e édition, tome V. Thénard relatait ce résultat, et dans la septième édition de son ouvrage (1846) ce savant s'exprime ainsi : « L'acide sulfurique concentré, mis en contact à froid ou à une douce chaleur avec les huiles donne lieu aux *mêmes acides gras* que ceux qui se forment dans l'acte de la saponification, et probablement à *de la glycérine* phénomène qui, selon toute apparence, dépend de l'affinité des acides gras pour l'acide sulfurique. »

Chevreul répondit à la lettre de Caventou en décembre 1824. Il signale, qu'en 1823, il montra que l'oléine et la stéarine se réduisent, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré : 1° en une matière soluble dans l'eau formé d'un acide qu'il appelle acide *sulfoadipique* et d'une substance qui lui parut être de *la glycérine;* 2° en une matière insoluble dans l'eau, formée d'*acides oléique, stéarique, margarique* et d'une substance dont la composition paraissait analogue à celle de l'*acide sulfoadipique*, en ce qu'elle donne des produits sulfurés à la distillation. Il rappelle que Braconnot avait observé que le suif traité par l'acide sulfurique est changé en une matière qui a une grande aptitude à se combiner avec les alcalis. Frémy constata la formation d'acides sulfoglycérique sulfomargarique et sulfoléique. Les deux derniers se décomposent au sein de l'eau à la température ordinaire en donnant deux autres acides, les acides métamargariques et métaoléique. A la température de l'eau bouillante il se produit deux autres acides qui ont été désignés sous les noms d'acides hydromargarique et hydrooléique, qui diffèrent des acides margarique et oléique par addition d une certaine quantité des éléments de l'eau. La production d'acide sulfoglycérique démontre d'une façon incontestable qu'il y a eu d'abord saponification des corps gras par l'acide sulfurique, puis sulfoconjugaison. Dans une note publiée dans le n° du *Journal de pharmacie* de novembre 1826 et intitulée : « Sur la formation des acides oléique et margarique dans le traitement des graisses, Bussy et Lecanu. reprenant une expérience de M. Heard sur le moyen de durcir le suif et les graisses animales et s'inspirant des recherches de Braconnot, qui avait constaté que l'axonge, traitée par l'acide nitrique, fournit entre autres produits de sa décomposition une matière grasse très soluble dans l'alcool dont il retira à l'aide de la pression deux substances essentiellement distinctes l'une liquide et l'autre concrète, démontrèrent qu'il se formait de l'acide oléique et de l'acide margarique. Ils ajoutent : « Or, comme l'analogie de composition permet d'étendre ce résultat à tous les corps formés d'oléine et de margarine, on voit que la propriété de convertir ces corps en acides oléique et margarique, pendant longtemps *limitée aux seuls alcalis*, puis observée dans l'acide sulfurique, l'oxygène, et dans la chaleur se retrouve encore dans l'acide nitrique. On serait d'après cela tenté de supposer que des phénomènes analogues se reproduisent toutes les fois que l'on trouble d'une manière quelconque l'ordre d'arrangement des éléments de l'oléine et de la stéarine ».

On voit donc d'après ce qui précède que le fait de la saponification acide des corps gras était connu avant les recherches de M. Berthelot et avait fait l'objet de nombreux travaux.

— Nouvelle méthode rapide de détermination des erreurs de division d'un cercle méridien. Note de M. Lœwy.

— Sur quelques produits des fumerolles de la récente éruption du Vésuve et en particulier sur les minéraux arsénifères. Note de M. Lacroix.

Les produits les plus nombreux de fumérolles formées le long des fissures ouvertes près des bords du cratère du Vésuve étaient ceux que l'on trouve dans toutes les éruptions du Vésuve. ils consistent en chlorures (de fer, de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, etc.), mal individualisés, au point de vue minéralogique, à l'exception de l'érythrosidérite. Ces chlorures sont partiellement recouverts par du réalgar, auquel le sulfure de carbone enlève du soufre libre. En outre, on a rencontré du sulfure de plomb accompagné, parfois, de magnétite, d'hématite, de pyrrhotite. Plusieurs échantillons de galène sont enveloppés par un agrégat de cristaux de cotunnite ($PbCl^2$). Au voisinage des scories à galène des chlorures et des sulfates de potassium, de sodium avec un peu de calcium et de magnésium ont été recueillis ; ces sels renferment des lamelles de ténorite CuO.

— M. Moissan est nommé et désigné à l'unanimité pour être membre de la Commission de la circulation monétaire.

— M. le Garde des Sceaux, ministre de la Justice écrit à l'Académie en la priant de lui faire connaître son sentiment sur le crédit qu'il faut accorder aux méthodes anthropométriques relatives aux empreintes de doigts pour fixer l'identité d'un individu et sur les moyens de contrôle à établir pour prévenir dans leur application des déductions exactes.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants : 1° *Les ultramicroscopes, les objets ultramicroscopiques*, par A. Cotton et H. Mouton ; 2° *Elogio historico* de don Antonio José Cavanilles, premiado por la real sociedad economica de Valencia en el año 1826, su autor José Pizcueta.

— Contribution à l'étude de l'émission calorifique du soleil. Note de MM. C. Féry et G. Millochau.

Toutes les mesures de rayonnement obtenues au moyen du galvanomètre à lecture directe, ne sont exactes qu'à 1 °/₀ près, ce qui conduit à une erreur possible de 2°,5 pour 1000° sur la température. L'erreur absolue sur la température solaire voisine de 6000° est donc de l'ordre de $\pm$ 15°. La correc-

tion due à l'atmosphère terrestre conduit à augmenter le rayonnement observé au sommet du Mont-Blanc de 5 %; celle due aux atmosphères du soleil, beaucoup plus incertaine, conduirait à une augmentation de 37 % si l'on voulait avoir le rayonnement propre du noyau central. Il faudrait donc multiplier par $\sqrt[4]{1,37 \times 1,05} = 1,09$ la température maxima 5600° observée au sommet pour avoir la température du noyau qui serait de 6100°. Toutes les courbes représentatives de l'intensité calorifique des divers points du soleil, qui ont été obtenues, sont superposables lorsqu'elles sont tracées à la même échelle ; par conséquent leur forme est indépendante de l'altitude et par suite de l'action atmosphérique terrestre, elles semblent indiquer seulement l'effet atmosphérique solaire. L'emploi du télescope périhéliométrique permettra donc d'étudier les variations de l'absorption de l'atmosphère solaire et d'en déduire les variations mêmes de l'action totale de cet astre, c'est-à-dire le nombre que l'on a appelé jusqu'ici *constante solaire.*

— Etude photographique des raies telluriques dans le spectre infra-rouge. Note de M. Milan Stefanick.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le troisième trimestre 1906. Note de M. J. Guillaume.

— Sur les ensembles de fonctions. Note de M. Frédéric Riesz.

— Sur les équations différentielles du second ordre et du premier degré dont l'intégrale générale est à points critiques fixes. Note de M. Gambier.

— Sur la valeur des étalons lumineux, Carcel, Hefner et Vernon Harcourt. Note de MM. Pérot et Laporte.

— Sur la réduction de l'acide molybdique, en solution, par le molybdène et le titrage des solutions réductrices par le permanganate. Note de M. Guichard.

Pour titrer une solution de molybdène on opère de la façon suivante : Un poids convenable de liqueur molybdique est évaporé puis doucement calciné au-dessous du rouge jusqu'à ce que l'anhydride molybdique ait un poids constant.

Le titrage de l'oxygène se fait au permanganate, on détermine la quantité d'oxygène nécessaire pour faire passer l'oxyde inférieur à l'état d'oxyde MoO^3. Connaissant la quantité de molybdène, on calcule l'oxygène qui lui, est combiné avant l'action du permanganate. Ce dernier est titré au moyen d'une solution sulfurique de fer réduit par l'hydrogène. On fait le titrage dans une atmosphère d'hydrogène.

En ce qui concerne la réduction de l'acide molybdique par le molybdène il faut que la liqueur renferme moins de 200 grammes de gaz chlorhydrique par litre, ou moins de de 560 grammes d'acide sulfurique SO^4H^2 par litre.

— Chaleurs de combustion et de formation de quelques amines, par M. Lemoult.

Les quatre butylamines primaires isomères ont même chaleur de combustion. L'allylamine, qui possède une liaison éthylénique, montre que la présence de cette singularité n'altère pas l'appoint du groupe AzH^2.

La camphylamine ne possède point de liaison de ce genre, puisque la valeur calculée en dehors de ce point, s'élève 1 539 calories l'expérience donnant 1530,6 cal.

— Sur la xanthone et le xanthydrol. Note de M. R. Fosse.

Il résulte des faits signalés dans cette note : 1° Que l'atome d'oxygène formant le noyau pyranique de la xanthone, paralyse l'action de l'oxygène cétonique sur l'hydroxylamine et la phénylhydrazine; 2° Le xanthydrol s'unit à froid à l'hydroxylamine et à la semicarbazide ; 3° L'atome d'oxygène, formant le noyau pyranolyque du xanthydrol, communique à l'oxhydryle du groupement carbinol secondaire, la faculté de réagir sur l'hydroxylamine et la semicarbazide. La xanthylhydroxylamine obtenue par l'action à froid de l'hydroxylamine sur le xanthydrol en milieu alcoolique, se décompose par la chaleur en azote, eau et dixanthyle fusible à 204°-205 (n. c.). Sur l'influence de l'alcool chlorhydrique, elle donne de l'éthanal, du xanthone. La xanthylsemicarbazide donne sous l'influence de l'alcool chlorhydrique de l'éthanal, du xanthone et du chlorhydrate de semicarbazide.

— Condensation des chlorures de benzyles o et p-nitrés avec l'acétylacétone. Note de M. H. Mech.

Quand on chauffe un mélange d'acétylacétone sodée avec du chlorure de benzyl p-nitré on btient une di-p-nitrobenzylacétylacétone qui hydrolysée par la soude étendue ou l'acide chlorhydrique, donne de la p-nitrophénylbutanone. Avec le chlorure de benzyl-o-nitré on obtient un dérivé dibenzylé analogue au dérivé p-nitré.

— Sur l'existence en Corse de porphyres quartzifères alcalins et sur un remarquable gisement d'orthose. Note de M. Deprat.

— Sur la reproduction du Figuier. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Sur l'équivalent moteur du travail résistant en énergétique animale. Note de M. Jules Lefèvre.

Séance du 19 novembre. — Sur les inflorescences des Fougères à graines du Culm et du terrain houillier. Note de M. Grand'Eury.

— M. le Ministre de l'intruction publique invite l'Académie à procéder à la désignation de deux candidats à une place d'Astronome titulaire vacante à l'Observatoire de Paris.

— M. le Ministre de l'Instruction publique informe l'Académie que le Dr F. F. Lavtchinski doit se rendre l'été prochain au Kamtchatka, en mission, et qu'il se met à l'entière disposition des savants et explorateurs.

— M. le Secrétaire perpétuel signale l'ouvrage suivant: *Structure et origine des grès du Tertiaire parisien,* par M. L. Cayeux.

— Observations de la nouvelle comète (1906 *g*), faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Besançon. Note de M. P. Chofardet.

— Sur les courbes qui se reproduisent périodiquement par une transformation (X. Y ; x, y, y'). Note de M. L. Lattès.

— Sur une famille de surfaces hypérelliptiques du quatrième ordre. Note de M. Rémy.

— Sur une théorie des phénomènes magnéto-optiques. Note de M. Jean Becquerel.

— Chaleur de combustion et de formation de quelques composés cycliques azotés. Note de M. P. Lemoult.

— Sur des cristaux isomorphes du nitrate de baryte et de plomb. Note de M. P. Gaubert.

Un cristal de nitrate de plomb contenant du nitrate de baryte, et réciproquement, n'est pas homogène malgré sa transparence et sa limpidité. Il est constitué par le groupement de pyramides dont la composition varie avec la nature des faces auxquelles elles correspondent. Il présente, en somme, la structure dite *en tablier* observée dans quelques minéraux des roches éruptives (pyroxènes monocliniques) et pour l'explication de laquelle ont été proposées de nombreuses théories. Cependant cette structure doit être considérée comme d'origine primaire, elle est fixée dès le début de la cristallisation.

— Répartition de l'*Anophèles moculipennis Meigen* dans la région lyonnaise. Note de MM. A. Conte et C. Vaney.

— Sur la consommation du glucose du sang par le tissu de la glande mammaire. Note de MM. Kaufmann et H. Magne.

— Etudes sur les variations de la masse du sang chez l'homme. Note de M. Gabriel Arthaud.

La formule $P = f\left(\sqrt{\frac{H}{n}}\right)$ est conforme à l'expérience et l'on peut en conclure que le rapport $\frac{H}{n}$ peut servir de mesure aux variations de la masse du sang. H désigne la pression sanguine et n le nombre de pulsations. P le poids du sang H est donnée par la formule $H = 8\sqrt{L^3}$ (L étant la taille) et $n = \frac{90 \text{ à } 95}{\sqrt{L}}$.

— Sur le chromotopisme et son inversion artificielle. Note de M. Romuald Minkiewicz.

— Le stroma des globules rouges. Note de MM. Piettre et Vila.

— Recherches expérimentales démontrant que l'anthracose des poumons est due à l'inhalation et non à la déglutition des poussières atmosphériques. Note de MM. G. Küss et Lobstein.

— Présence du spirochète pâle de Schaudinn dans le testicule d'un nouveau-né hérédo-syphilique. Note de M. Ch. Fouquet.

— Sur le fractionnement des gaz rares, des eaux minérales. Proportions d'hélium. Note de MM. Ch. Moureu et Robert Biquard.

— M. Albert Nodon adresse différentes observations se rapportant à une récente communication de M. Gustave Lebon.

Séance du 26 novembre. — Sur la détermination des intégrales de certaines équations aux dérivées partielles par les valeurs des dérivées normales sur un contour. Note de M. Emile Picard.

Alcoolyse du beurre de coco. Note de MM. A. Haller et Youssoufian.

La matière employée possédait les constantes suivantes :

Point de solidification	21' à 20°5
» de fusion	23' à 25°
Indice de saponification.	242,1
» de Reschert Meissel	6,5
» de Hehner	90,5
» d'iode	8,47

Ces constantes se rapprochent de celles observées sur la plupart des beurres de coco signalés. Ces différents éthers isolés présentaient les constantes suivantes :

Ethers méthyliques	Point de fusion	Point d'ébulliton sous 15 millimètres
Caproate	—	52°-53°
Caprylate	— 40'-41°	83
Caprate	— 18°	114
Laurate	+ 5°	141
Myristate	+ 18°	167-168
Palmitate	+ 28°	196
Stéarate	+ 38°	214-215
Oléate	—	212-213

Les agents catalyseurs employés étaient les acides chlorhydrique et phénylsulfonique dans la proportion de 2 % de l'alcool au sein duquel on a opéré En résumé les acides trouvés sont : les acides caproique, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, oléique, stéarique ; les teneurs en C^{16} et C^{18} étaient en quantité relativement faible (1 % environ).

— Quelques remarques sur les observations des contacts dans les éclipses totales de soleil. Note de M. Ch. André.

— Sur l'histoire du principe employé en statique par Torricelli. Note de M. P. Duhem.

— Perfectionnement apporté à l'eudiomètre, sa transformation en grisomètre. Recherche et dosage du formène et de l'oxyde de carbone, par M. Nestor Gréhant.

Il résulte de cette note en ce qui concerne le dosage physiologique de l'oxyde de carbone la conclusion suivante. Pour de faibles proportions d'oxydes de carbone, les quantités de ce gaz absorbées par le sang au bout de trois heures et de neuf heures deviennent invariables : il existe donc dans la courbe des résultats obtenus, un plateau comme celui qui a été indiqué dans l'empoisonnement par l'alcool.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants : 1° Aimé Bonplaud, médecin, naturaliste, explorateur de l'Amérique du Sud, sa vie, son œuvre et sa correspondanee, par le Dr E. T. Hamy, membre de l'Institut ; 2° Études géologiques dans le nord de Madagascar. Contributions à l'histoire géologique de l'Océan Indien, par Paul Lemoine ; 3° une brochure intitulé : Nuova analisi del trattato delle coniche di Girard Desargues, e cenni su J. B. Chauveau, par Frederico Amodeo ; 4° une notice sur l'Institut aérodynamique de Koutchino, par Riabouchinsky.

— Détermination des coordonnées géographiques de Tortosa et du nouvel Observatoire del Ebro. Note de M. CIRERA.

— Sur les équations aux dérivées partielles du second ordre à deux variables indépendantes, qui admettent un groupe d'ordre pair de transformations de contact. Note de M J. CLAIRIN.

— Sur l'intégration des équations différentielles. Note de M. J. LE ROUX.

— Sur la conductibilité électrique du sélénium. Note de M. Maurice COSTE.

La conductibilité du sélénium est augmentée par une élévation de température et par l'action de la lumière. Cette dernière produit une modification rapide ; le retour à l'obscurité s'effectue lentement.

— Sur un mode de préparation de l'acide hypovanadique hydraté. Note de M. Gustave GAIN.

Le produit de la calcination du métavanadate d'ammoniaque à une température ne dépassant pas le rouge sombre est mis en contact avec une solution saturée dans l'eau bouillie d'acide sulfureux. Il se forme au bout de quelques jours du sulfite et par chauffage et ébullition de la liqueur le sulfite se décompose en donnant une poudre rose répondant à la formule d'un acide hypovanadique hydraté.

— Recherche des éléments qui produisent la phosphorescence des minéraux. Cas de la chlorophane, variété de fluorine. Note de M. G. URBAIN.

La chlorophane étudiée qni donnait quand on la chauffait une belle lumière verdâtre contenait du gadolinium, du terbium, du dysprosium et du samarium.

— Sur les éthers oxydes du nitrile glycolique. Note de M. Marcel SOMMELET.

On obtient assez abondamment les éthers oxydes d'α-glycols primaires tertiaires en faisant réagir les cyanures de mercure ou d'argent sur les éthers oxydes chlorés. On a obtenu l'éthoxyacétonitrile en faisant réagir ces cyanures sur l'éther oxyde chlorométhyléthylique. Un certain nombre de nitriles ont été préparés de cette façon. Ces composés peuvent être utilisés pour la préparation de certains dérivés contenant le complexe $COCH^2OR$.

— Transformation de l'alcool cinnamique en phénylpropylène et alcool phénylpropylique par les métaux ammonium. Note de M. E. CHABLAY.

Pour cela on fait réagir le sodammonium à très basse température, 80° sur l'alcool cinnamique. On obtient ainsi une faible quantité de phénylpropylène et de l'alcool phénylpropylique qui est le produit principal de la réaction. Ce corps bout à 236°-237° sous 750 millimètres ($D_{18} = 1\,007$).

— Méthode de préparation des oxynitriles $ROCH^2CAz$. Note de M. GAUTHIER.

Cette méthode consiste à faire réagir le cyanure mercurique ou de préférence le cyanure cuivreux sur les éthers oxydes monochlorés. Ces derniers se préparent par l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange d'alcool ROH et de formaldéhyde en solution aqueuse.

— La vicianine. nouveau glucoside cyanhydrique contenu dans les graines de vesce. Note de M. Gabriel BERTRAND.

Pour isoler ce glucoside on traite les graines de vesce pulvérisées par de l'alcool à 90 ou 85° à froid et en employant 12 à 15 litres d'alcool pour 1 kilogramme de graines. La liqueur est distillée et évaporée dans le vide puis mise en contact pendant 24 heures avec de l'éther. On décante celui-ci et on lave encore deux ou trois fois sans attendre comme la première fois pour faire la décantation. La vicianine se dépose à l'état cristallin. On l'essore et on la purifie par solution dans 10 à 20 fois son poids d'eau et par défécation par le sous acétate de plomb.

— Observations cystologiques sur la germination des graines de graminées. Note de M. A. GUILLIERMOND.

— La concentration de la chlorophylle et l'énergie assimilatrice. Note de M. W. LUBIMENKO.

— Sur la maladie du rouge chez l'Abies pectinata Note de MM. L. MANGIN et P. HARIOT.

— Culture de la cellule artificielle Note de M. Stéphane LEDUC.

Un granule de sulfate de cuivre de 1 à 2 millimètres de diamètre, formé d'environ deux parties de saccharose, une de sulfate de cuivre, et eau pour granule semé dans une solution aqueuse contenant 2 à 4 % de ferrocyanure de potassium 1 à 10 % de chlorure de sodium ou d'autres sels, 1 à 4 % de gélatine pousse en un temps qui varie de quelques heures à quelques jours suivant la température. Le granule s'entoure d'une membrane de ferrocyanure de cuivre perméable à l'eau et à certains ions, moins imperméable au sucre qu'elle renferme et qui produit dans une graine artificielle la forte pression osmotique qui détermine l'absorption et la croissance. Si le liquide est répandu sur une plaque de verre, la croissance se fait dans un plan horizontal ; si la culture est placée dans un bain profond, la croissance se fait en même temps horizontalement et verticalement, lorsque les tiges atteignent la limite supérieure du liquide elles poussent en feuilles à la surface comme des plantes aquatiques Une seule graine artificielle de 1 millimètre de diamètre, peut donner jusqu'à 15 à 20 tiges verticales, s'élevant parfois jusqu'à 25 à 30 centimètres de hauteur, tantôt simples tantôt ramifiées, portant parfois des feuilles latérales ou des épines et pourvues d'organes terminaux en boules, pyriformes en chapeaux de champignon. en épis, en vrilles, etc., suivant la composition du liquide de culture et les conditions physiques de la croissance.

Ainsi se trouvent réalisées par des forces physiques dirigées et contrôlées des fonctions considérées jusqu'ici comme caractéristique de la vie. Savoir : 1° La nutrition par intussusception ; 2° l'organisation ; 3° la croissance.

Nous ne nous arrêterons pas à discuter les conclusions un peu hâtées que M. Leduc tire de son expérience qui n'est due qu'à un phénomène de diffusion et rappellent des Atlas de Tamman sur la

diffusibilité), toutefois nous ferons remarquer qu'il n'est pas le premier à avoir fait une expérience de ce genre. Notre collaborateur, M. le Dr Thabuis dans sa thèse inaugurale (1) relate au sujet de la constitution du protoplasma une expérience qu'il avait faite. Après avoir indiqué l'action de l'alcool et de l'acide carbonique sur une solution tartrique de chryocolle et de peau de raie, qui produit un coagulum membraneux et indique que le chlorure de sodium donne lieu à la formation de filaments, s'exprime ainsi : « Si au lieu de la matière dont nous venons de parler, on prend de la gélatine blanche du commerce, et si on fait une solution telle, qu'elle se prenne par le refroidissement, on obtient en versant cette solution sur du chlorure de sodium en liqueur saturée, on précipite. Après un certain temps la gélatine se coagule et l'on remarque à la partie inférieure en contact avec la solution salée qu'il s'est produit des filaments et que le coagulum a absolument l'aspect réticulé. Si au lieu de verser le liquide gélatineux à la surface de la solution de chlorure sodique, on la laisse tomber de manière à ce qu'elle se mêle à cette dernière, il se produit une sorte de membrane à laquelle sont attachés des filaments d'aspect granuleux. Ces expériences démontrent avec quelle facilité on peut produire une sorte de réticulum et des fibres présentant des granulations, fibres qui représenteraient les granulations des filaments nucléaires ».

— Action de l'*Eriophyes passerinæ* sur les feuilles de Giardia hirsuta. Note de M. C. Gerber.

— Le rôle de l'olfaction dans la reconnaissance des fourmis. Note de M. H. Piéron.

— Recherches expérimentales sur les troubles thermiques dans les cas de privation absolue de sommeil. Note de M. N. Vaschide.

— Rôle physiologique du pigment jaune de la macula. Note de M. A. Polack.

— Contribution à l'étude de l'audition des poissons. Note de M Marage.

— Recherches expérimentales sur les lésions des centres nerveux consécutives à l'insolation. Note de M. G. Marinesco.

— M. André Dumoulin adresse un Mémoire relatif au stabilisateur de son projet d'aéroplane.

— M. Gustave D. Hinrichs adresse une note « sur le poids atomique absolu du dysprosium ».

Séance du 3 décembre 1906. — Méthode nouvelle et rapide pour la détermination des erreurs de division d'un cercle méridien. Note de M. Lœwy.

— Sur les adjuvants spécifiques de la parthénogénèse expérimentale. Note de M. Yves Delage.

Si l'on ajoute à un liquide hypertonique ainsi composé : NaCl solution à 2,5 *n* 37,5 ; eau de mer (concentration moléculaire = 0,52 *n*) 2,5 ; eau 60 (l'eau de mer est indispensable) contenant un peu d'hyposulfite de soude qui alcalinise la liqueur (?) 1 à 1,5 c. c. d'une solution normale de $NiCl^2$ on augmente considérablement son efficacité comme agent parthénogénétique. (On sait que Raulin a remarqué que l'addition d'un sel de zinc au liquide de culture de l'Aspergillus niger favorisait d'une façon remarquable le développement de ce dernier).

— Au sujet d'une mission d'études de la maladie du sommeil. Note de M. A. Laveran.

— L'anthracose pulmonaire physiologique d'origine intestinale. Note de MM. Calmette, Vansteenberghe et Grysez.

— M. Bouvier fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : « Récoltes et conservation des Diptères ».

— M. Renan est présenté en première ligne et M. Fabry en seconde ligne, pour un poste d'astronome-titulaire vacant à l'observatoire de Paris.

— M. le secretaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance l'ouvrage suivant : *Notes on the life of british flowering plants by the right hon. Lord Avebury.*

— Observation de la comète 1906 h faites à l'observatoire de Bordeaux avec le grand équatorial. Note de M. Esclangon.

— Observations des Comètes Thiele et Metcalf (*g* et *h* 1906) faites à l'observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,319 m. Note de MM. Rambaud et Sy.

— Observation de la Comète Metcalf (1906 *h*) faites à l'équatorial coudé de l'observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Sur certains nombres transcendants. Note de M. Edmond Maillet.

— Remarques sur les recherches des surfaces isothermiques. Note de M. L. Raffy.

— Sur les points critiques des fonctions inverses. Note de M. A. Hurwitz.

— Sur les fonctions périodiques. Note de M. Cousin.

— Diffusion des solutions de sulfate de cuivre dans la gélatine. Note de M. Yegounow.

— Sur les égaliseurs de potentiel Note de M. Moulin.

— Recherches sur la gravitation. Note de M. V. Crémieu.

D'après cette note il résulterait que, dans un champ gravifique très convergent, un corps plongé dans un liquide serait soumis à quelque chose de plus que la différence entre la poussée hydraulique et l'attraction newtonienne.

— Sur une explication théorique des phénomènes magnéto-optiques observés dans un cristal. Note de M. Jean Becquerel.

— Sur un appareil servant à compenser l'inertie du sélénium. Note de M. A. Korn.

— Charge positive dans un champ électrique sous l'influence de la lumière ultra-violette. Note de Mme Baudœuf.

— Sur la réduction de l'oxyde de chrome par le bore. Note de M Binet du Jassonneix.

La réduction de l'oxyde de chrome par le bore au four électrique dans des creusets de magnésie permet d'obtenir des fontes attaquables par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique qui contiennent 5 à 17 % de bore combiné. Au-dessus de cette teneur le bore existe dans ces fontes à

(1) *Contribution à l'étude de salicylates de bismuth et de l'acide salicylique et de la diathèse urique* (1899).

l'état de borure de carbone. (D'où vient donc ce carbone puisque l'on a opéré la réduction avec dubore dans des creusets de magnésie ?). Le borure contitue la limite de saturation du chrome par le bore.

— Sur une méthode extrêmement sensible de précipitation du zinc. Note de MM. Gabriel BERTRAND et Maurice JAVILLIER.

Cette méthode est basée sur la production de zincate de chaux. On dissout le sel contenant le zinc dans de l'eau, on y ajoute quelques centimètres cubes de lait de chaux étendu ou tout au moins 50 centimètres d'eau de chaux (en admettant que la liqueur contienne 0,001 de zinc dans 500 centimètres cubes d'eau), puis 10 à 15 centimètres d'ammoniaque concentré et on porte à l'ébullition que l'on maintient tant qu'il se dégage de vapeurs alcalines. On redissout le précipité formé, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en liqueur très ammoniacale. On caractérise le zinc contenu dans la liqueur. Cette méthode permettrait de déceler jusqu'à un cinq millionnième de zinc.

— Carbylamines et nitriles. Note de M. P. LEMOULT.

Les deux carbylamines étudiées la méthyl et l'éthylcarbylamines sont à partir de leurs éléments des composés fortement endothermiques et par conséquent à tendance explosive. L'acide cyanhydrique CHAz considéré comme une carbylamine, doit avoir, pour chaleur de combustion, d'après le calcul 153 calories ; si on le considère comme nitrile, il doit avoir pour chaleur de combustion 146 calories. Or les mesures directes ont donné 153,6. L'acide cyanhydrique serait donc une carbylamine C(HAz).

— Action des réactifs de la fonction aldéhydique sur le glyoxylate d'éthyle. Note de MM. L. J. SIMON et G. CHAVANNE.

La phénylhydrazine donne avec le glyoxylate d'éthyle une hydrazone. Cette dernière se dissout dans les alcalis en donnant le sel de potassium de l'éther, qui acidulé donne l'hydrazone de l'acide glyoxylique.

L'oxime fond à 35° par saponification au moyen d'un alcali, elle donne l'acide correspondant OH(Az) = CH — CO^2H. L'amide s'obtient en traitant l'éther par une solution aqueuse d'ammoniaque, elle se décompose à 126°.

La semicarbazone fond et se décompose à 228° elle paraît insoluble dans presque tous les dissolvants, saponifiée par la potasse, elle donne la semi-carbazone de l'acide glyoxylique AzH^2 — CO — AzH — Az = CH — CO^2H. Chauffée avec de l'ammoniaque aqueuse la semicarbazone du glyoxylate d'éthyle donne l'amide AzH^2CO — AzH — Az = CH — $COAzH^2$.

— Sur l'éthérification de l'anhydride arsénieux par les alcools et les phénols. Note de M. AUGER.

Les éthers arsénieux purs ont pu être obtenus en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation, soit par distillation fractionnée, soit en faisant passer le mélange eau et alcool en vapeur sur du carbure de calcium, placé dans une allonge et qui enlevait l'eau au fur et à mesure, laissant retomber l'alcool dans le ballon contenant l'anhydride arsénieux. On a pu ainsi préparer les arsénites de propyle, de butyle normal et d'isobutyle inconnus jusqu'à présent.

Le phénol se comporte comme les alcools aliphatiques.

— Sur les acides azoïques orthosubstitués et sur leur transformation en dérivés c-oxyindazyliques. Note de M. P. FREUNDLER.

L'acide benzène azo-o-benzoïque se transforme à froid sous l'influence du chlorure de thionyle ou du perchlorure de phosphore en dérivé c-oxyindazylique chloré, dans le noyau aromatique L'atome de chlore se trouve en position (4) ainsi que le démontre l'identification du produit d'oxydation avec l'acide chloro-4-benzène azo-o-benzoïque.

— Condensation de l'éther oxalacétique avec l'éther cyanacétique en présence de la pipéridine. Note de M. Ch. SCHMITT.

Il existe deux corps bien distincts dérivés de l'éther cyanacétique de formule globale $C^3H^{17}AzO^6$, ou

$$\begin{array}{ccccc} CAz.\,CH & — & C & = & CH \\ | & & | & & | \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

préparé par Errera et Perciabosco d'une part en faisant réagir un alcali sur l'isoiminocarboxyaconitate d'éthyle et par Rogerson et Thorpe de l'autre, et un second à réaction neutre obtenu par l'action de l'oxalate d'éthyle sur le cyanacétate d'éthyle sodé :

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & = & C & = & CH — CAz \\ | & & | & & | \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

— Remplacement de l'oxhydryle de quelques carbinols par le radical éthyloïque —CH^2CO^2H. Note de M. R. FOSSE.

L'oxydryle des carbinols aromatiques secondaires ubstitué par les restes

$$CH^3 — O \qquad CH^2\!\left\langle\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \qquad Az\!\left\langle\begin{array}{l} CH \\ CH^2 \end{array}\right.$$

peut facilement céder sa place au radical éthylique — CH^2COOH. Ces dérivés et l'acide malonique perdent facilement de l'eau et de l'anhydride carbonique pour produire une nouvelle série d'acides propironiques substitués. C'est une réaction nouvelle.

— Sur la constitution de l'hordénine. Note de M. G. LÉGER.

L'acétylhordénine oxydée donne un acide identique à l'acide acétylparooxybenzoique. Il en résulte que cette base est la paraoxyphényléthyldiméthylamine.

— Sur les roches volcaniques de la presqu'île du Cap-Vert (Sénégal). Note de M. Jean CHAUTARD.

— Sur la présence de la galène parmi les minéraux produits par les fumerolles de la dernière éruption du Vésuve. Note de M. Ferruccio Zambonini.

Cette note semble avoir pour objet une réclamation de priorité car l'auteur signale qu'il a communiqué le 19 août à l'Académie dei Lincei à Rome des résultats analogues à ceux dont M. Lacroix a entretenu l'académie dans la séance du 12 novembre.

— Sur les inclusions intracellulaires de la feuille du nerprun purgatif (Rhamnus cathartica L). Note de M. Wladimir Tichomirow.

— Evolution des corpuscules métachromatiques des graines (globoides), pendant la germination. Note de M. Beauverie.

— Sur les modifications histologiques apportées aux fleurs du *Teucrium chamædrys* et du *Teucrium montanum* par des larves de *copium*. Note de M. C. Houard.

— Sur les formes coralliennes de l'Ile San Thomé (golfe de Guinée). Note de M. Ch. Gravier.

— Chambre respiratoire calorimétrique. Note de M. Letulle et Mlle Pompilian.

— Le rôle des phénomènes chromotropiques dans l'étude des problèmes biologiques et psychophysiologiques. Note de M. Romuald Minkievicz.

— Prophylaxie du cancer glandulaire de la protaste. Note de M. A. Guépin.

— Production en médecine des effets statiques par les résonnateurs à haute fréquence. Note de M. Guilleminot.

Erratum de la séance du 8 octobre : Recherche des falsifications du beurre à l'aide de coco, etc... au lieu de note de M. Albert Robin, lire note de M. Lucien Robin.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 5 décembre 1906.

1. *Inflammation spontanée.* — M. Ch. Rollin, de Cernay, avait soumis au Comité de mécanique une note sur un cas d'inflammation spontanée qui a été provoquée sur une machine à caoutchouter les tissus, par des étincelles électriques résultant du travail de la machine. M. Rollin indique les dispositions adoptées pour éviter le retour de semblables accidents, dispositions basées sur le pouvoir des pointes ; il indique également les résultats des essais effectués pour se rendre compte si ces dispositions étaient efficaces. Il s'agit là de phénomènes qui se produisent sur d'autres machines en usage dans notre région, telles que les machines à imprimer, à sécher, etc. L'étude de M. Rollin présentant pour les usines qui ont ces machines un grand intérêt, le Comité de mécanique, tout en votant l'impression, avait décidé de l'envoyer en communication au Comité de chimie. Le secrétaire en donne lecture.

M. Ch. Weiss remarque que c'est précisément à cette même cause qu'est dû l'incendie qui détruisit dans le temps la fabrique d'impression de Neunkirchen.

2. *Enlevage sur grenat d'α-naphtylamine.* Pli cacheté N° 1597, du 27 janvier 1906, de MM. Riterman et Enrico Felli. — Les auteurs ajoutent à la préparation du β-naphtol 4 à 6 grammes de sel pour nuancer de Cassella et 80 grammes de ricinoléate d'ammoniaque. La couleur d'impression contient 150 grammes de bihydrosulfiteformaldéhyde ou 300 grammes d'hyraldite. Un vaporisage de 6 à 8 minutes suffit pour obtenir un beau blanc. Une addition de bisulfite acétone ou bisulfite formaldéhyde fournit un beau blanc avec un vaporisage encore plus court.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Schmid.

3. *Enlevages sur bordeaux d'α-naphtylamine* Pli cacheté N° 1644, du 30 juin 1906, de MM. Riterman et Felli. — Ce pli fait suite au précédent en le complétant. Les auteurs préparent le tissu en :

β-naphtol	1,200 kilogramme
Sel pour nuancer (Cassella).	0,400 »
Soude caustique à 38° Bé.	1,700 litres
Ricinoléate d'ammoniaque à 60 %	8,000 »
	100 litres

La couleur enlevage est la suivante :

Rongalite C	8 kilogrammes
Eau d'amidon grillé	18 litres
Savon monopole	5 kilogrammes
Eau	1 litre

Vaporiser 5 minutes.

Les auteurs attribuent au groupe nitro de la diazoparanitraniline la faculté qu'a le rouge de paranitraniline de se laisser ronger plus facilement que le grenat d'α-naphtylamine. Le groupe nitro faciliterait la décomposition de l'hydrosulfite au vaporisage et partant augmenterait son action réductrice. Le groupe sulfo agirait de façon analogue et c'est là le but du sel pour nuancer de Cassella. Pour la même raison, les auteurs ajoutent du ricinoléate d'ammoniaque à la préparation et du savon monopole au bain de développement.

Ce pli est également envoyé à l'examen de M. Schmid.

4. *Enlevages-réserves sur indigo cuvé.* Pli cacheté N° 863, déposé par M. Romann, de la maison Kœchlin, le 27 mars 1896. — M. Léon Bloch, qui avait été chargé de l'examen de ce travail, présente un rapport qui conclut à l'impression au Bulletin du dit travail ainsi que du rapport. Le Comité accepte les conclusions du rapporteur.

CORRESPONDANCE

Ma réponse à M. G.-D. Hinrichs.

Le numéro de décembre 1906 du *Moniteur Scientifique du Dr Quesneville* renferme un mémoire de M. G.-D. Hinrichs intitulé :

Le Comité international des poids atomiques et son rapport pour 1906.

Entre autres choses, j'y lis ce qui suit à mon sujet :

L'École de Stas avant la débâcle.

. . . .

[*Louis Henry :* Une page de l'Histoire de la Chimie générale en Belgique. *Stas et les poids.* — Lecture faite dans la Séance publique de la classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique le 17 décembre 1899. Bruxelles 1899.

. . . .].

« M. Henry m'a assuré depuis qu'il ne comprend rien au sujet des poids atomiques et j'ai trouvé, » par la lecture de son ouvrage cité, qu'il a parfaitement exprimé ses dires sur ce sujet ». . . . .

. . . .

Voici, ce que je réponds à tout cela :

1° Ma lecture de 1899 a pour titre : « Une page de l'histoire de la Chimie générale en Belgique. *Stas et* LES LOIS *des poids* » et non : *Stas et les poids.*

Ce n'est pas la même chose.

2° Je n'ai jamais vu M. Hinrichs et ne lui ai jamais parlé.

Je possède encore la minute de la lettre que je lui ai écrite, lors de l'envoi d'un exemplaire de ma notice *Sur Stas et les* LOIS *des poids.* Je m'y exprimais comme suit, en ce qui concerne les poids atomiques :

« Je tiens à vous dire que si je m'occupe de chimie expérimentale, je ne m'occupe pas de la chimie » dite *de précision*, de celle-là qui a fait l'objet des travaux de mon illustre compatriote et concitoyen, » Stas.

« La notice que j'ai publiée et dont je suis heureux de vous offrir un exemplaire a simplement pour » but de mettre en relief les services qu il a rendus, au point de vue de la législation des réactions chi- » miques, quant aux poids. Ce n'est qu'incidemment que j'ai eu à parler des poids atomiques eux- » mêmes. »

Et voilà comment *j'ai assuré* à l'auteur *que je ne comprends rien au sujet des poids atomiques !*

Ne lui en déplaise, j'ai toujours cru et je crois encore connaître aussi cette question.

Mais c'est assez.

Cette observation rectificative et cette citation suffiront pour apprécier et juger, en ce qui me concerne, la *manière* de M. Hinrichs.

Louvain, le 4 décembre 1906.

Louis HENRY,
Professeur de Chimie à l'Université de Louvain.

Monsieur le Directeur du *Moniteur Scientifique*,

« Je crois que vous devriez appeler l'attention de vos lecteurs sur le point suivant : Quand l'Académie de Stockolm accorde un prix Nobel, elle a soin de spécifier exactement pour quel travail. Or, dans le cas de M. Moissan, le prix n'a pas été décerné pour la « *Reproduction artificielle du diamant* », et l'Académie a soigneusement évité de faire aucune allusion à ce travail auquel l'auteur doit pourtant sa notoriété.

« Voici la fameuse Synthèse du diamant, accueillie avec tant d'enthousiasme par la presse soi-disant scientifique, reléguée dans les feuilletons de quatrième page des journaux, elle n'en sortira plus. Lisez le feuilleton de l'*Echo de Paris*, du 20 décembre 1906 : « *Le Trésor dans l'Abîme.* »

« M. Moissan devra désormais se contenter de ce genre de réclame. »

Paris, le 20 décembre 1906.

CHARLES COMBES.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXI[e] — I[re] PARTIE

Livraison 782 FÉVRIER Année 1907

SUR L'ACTION CHIMIQUE DES SPORES

Par M. Jean Effront.

Dans le courant d'une étude sur les produits d'oxydation des matières albuminoïdes, j'ai constaté que l'albumine coagulé à 110°, maintenu ensuite en présence d'air stérilisé et humide, acquiert à un degré très prononcé les propriétés caractéristiques des enzymes. — Les produits obtenus décomposent rapidement l'eau oxygénée, agissent sur l'empois d'amidon en formant des substances réductrices, et transforment l'albumose en produit non précipitable par le sulfate de zinc à saturation.

L'activité acquise par l'albumine a été d'abord attribuée à l'infection bactérienne, mais l'analyse attentive a démontré ensuite qu'on se trouve en présence d'un phénomène beaucoup plus complexe. D'après nos recherches, l'apparition d'enzymes dans le milieu stérile doit être attribuée aux spores, qui, sous l'influence de certaines conditions physiques et chimiques, produisent des substances actives, bien qu'ils aient définitivement perdu le pouvoir de se développer.

L'analyse de ce phénomène, qui se rattache à l'activité des cellules mortes, forme le sujet de la présente étude.

CHAPITRE PREMIER

SUR L'APPARITION DES ENZYMES DANS UN MILIEU STÉRILE

Pour étudier la marche de la formation des diastases dans un milieu stérile, nous employons une solution d'amidon soluble, additionnée d'albumine coagulée.

100 grammes d'albumine d'œuf desséchée sont dissous dans 500 centimètres cubes d'eau ; on filtre sur toile puis, après la neutralisation, on ajoute 1 centimètre cube d'acide acétique ; on porte le liquide à 90° pendant une heure.

Par la filtration sur toile on sépare le coagulum qu'on introduit ensuite dans 5 litres d'eau.

Quand on a fait bouillir pendant 30 minutes, on filtre de nouveau sur toile en ayant soin d'exprimer fortement le liquide adhérant au coagulum ; ce coagulum est ensuite lavé à cinq reprises différentes avec de l'eau bouillante.

Ainsi traité l'albumine est débarrassée des substances réductrices solubles ; sortie de presse elle contient de 82 à 86 % d'eau.

L'amidon soluble employé dans les expériences est obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fécule de pomme de terre.

Voici quelques détails sur l'expérience.

On a deux flacons A et B, dont on connaît la tare.

On y verse 400 grammes d'amidon soluble à 1/2 % ; on ajoute 60 grammes d'albumine humide et 2 décigrammes de phosphate de soude. Les flacons sont fermés avec de forts tampons d'ouate et maintenus pendant 2 heures, dans l'autoclave, à la température de 110°.

A, témoin, est refroidi à sa sortie de l'autoclave ; on amène son contenu au poids primitif, puis on le filtre. Dans le liquide clair on détermine : 1° la rotation ; 2° le sucre réducteur avant et après l'inversion ; 3° la teneur en azote total ; 4° la teneur en azote ammoniacal.

B, en sortant de l'autoclave passe cinq jours dans une étude à 45° ; après ce temps on amène le liquide au poids primitif et on l'analyse.

Numéros		Essai A	Essai B
1	Réaction du liquide	alcalin	alcalin
2	Réaction avec solution d'iode	bleu foncé	incolore
3	Rotation (degrés Soleil).	(23)	18
4	Sucre calculé en maltose (milligrammes %) . .	12	980
5	Glucose après inversion (milligrammes %) . .	1 280	1 270
6	Azote total % liquide (milligrammes %) . . .	4	22
7	Azote ammniacal (milligrammes %)	0	6

Dans l'essai A, le liquide se colore en bleu foncé avec la teinture d'iode ; la rotation et le pouvoir réducteur nous indiquent que l'amidon ne subit pas de transformation pendant la stérilisation.

Dans le liquide B, l'hydrolyse de l'amidon est très profonde ; l'iode ne produit pas de coloration et la teneur en sucre réducteur est de 980 milligrammes.

On remarque également une notable différence dans ces deux essais, au point de vue de la solubilisation et de la transformation de l'albumine.

Dans l'essai B, on constate cinq fois et demi plus d'azote soluble et l'apparition d'azote ammoniacal.

L'analyse des liquides A et B a été faite également au point de vue bactériologique.

L'analyse au microscope, et la culture sur plaque n'ont pas révélé la présence de ferments.

Le liquide B a été analysé également au point de vue de sa teneur en substances actives.

Un volume du liquide, filtré, additionné d'un volume d'eau oxygénée, donne, après quelques minutes de repos, un dégagement d'oxygène qui continue quelque temps.

La réaction est beaucoup plus prononcée quand on ajoute au liquide un peu d'albumine coagulée, restée sur le filtre. En présence de quelques gouttes d'eau oxygénée, le liquide se colore en bleu, avec la teinture de gaïac.

La réaction du gaïac est aussi beaucoup plus sensible dans le liquide non filtré.

La présence d'un enzyme saccharifiant dans le liquide filtré a été également démontrée par l'expérience suivante :

Dans une série de tubes, contenant chacun 25 centimètres cubes d'amidon, soluble à 4 %, on ajoute des quantités croissantes de filtrat B.

On amène le contenu de chaque tube à un volume de 50 centimètres cubes, et on les laisse 2 heures à la température de 60°.

Numéros	Solution d'amidon (centimètres cubes)	Liquide B (cent. cubes)	Maltose total (milligrammes)	Maltose formé (milligrammes)
1	23	0	10	0
2	25	5	154	95
3	25	10	273	165
4	25	15	295	250
5	25	25	699	450
6	25	25	245	0

Dans l'essai n° 2, 25 centimètres cubes d'empois d'amidon ont été additionnés de 5 centimètres cubes de filtrat B et de 20 centimètres cubes d'eau; après la saccharification le liquide accuse 154 milligrammes de sucre; en soustrayant le sucre introduit avec les 5 centimètres cubes de filtrat, on obtient, sous la rubrique maltose formé, 95 milligrammes.

Avec 10 centimètres cubes de filtrat on voit pour ainsi dire doubler la quantité de sucre et cette proportion entre la quantité de filtrat employé et le sucre obtenu reste sensiblement la même, en employant des quantités jusqu'à cinq fois plus élevées.

Dans l'essai n° 6, les 25 centimètres cubes de filtrat ont été portés à 100° avant d'être mélangés à l'empois ; la non formation de sucre dans cet essai montre que les enzymes ont été détruits par l'ébullition.

CHAPITRE II

SUR LE TRAVAIL CHIMIQUE DES CELLULES MORTES

Nous avons constaté, dans le chapitre précédent, que l'amidon et l'albumine peuvent subir, dans un milieu stérile, une hydratation profonde avec la formation de sucre et de peptone.

Il a été aussi démontré que la saccharification et la peptonisation sont dues à des enzymes, apparaissant dans le liquide après la stérilisation seulement.

Ces faits se trouvent en désaccord complet avec nos connaissances actuelles sur la nature et la provenance des enzymes. Celles-ci sont, en effet, considérées comme des produits élaborés par des cellules vivantes, sous l'influence d'une activité vitale et par un mécanisme échappant à nos investigations.

Pour expliquer l'apparition des enzymes dans nos liquides, on est forcément amené à chercher leur origine et cela, malgré la stérilité du milieu, dans les microorganismes adhérents aux amidons ou albumines employés.

L'intervention des ferments peut s'expliquer par deux hypothèses différentes :

On peut admettre que les ferments, adhérents aux matières premières, rendues stériles à la température de 110°, ont conservé, à l'intérieur des cellules, des substances actives, diffusant dans le liquide après le refroidissement. Suivant cette supposition, il n'y aurait pas de formation de diastases; toute l'action serait produite par les enzymes pré-existantes, ayant résisté à l'action de la chaleur grâce à la présence de doses massives d'albumine coagulée.

On peut aussi expliquer l'apparition d'enzymes dans le liquide stérile par l'intervention des spores, en admettant que la stérilisation n'est pas une preuve de destruction et que les spores stériles peuvent conserver cependant un siège d'activité avec production d'enzymes (1).

Pour vérifier les hypothèses que nous venons d'exprimer, nous avons eu recours à l'expérience suivante :

Dans une série de ballons, stérilisés et munis de tampons d'ouate, on introduit 300 grammes

---

(1) Les deux hypothèses ci-dessus émises nous ont été suggérées par l'étude de la germination.

La germination des semences du caratonia siliqua nous fournit une preuve que, dans certaines conditions, la substance active peut supporter de très hautes températures. Les semences, qui proviennent du Portugal, sont excessivement rebelles à la germination.

Il résulte de nos expériences que pour arriver à les faire germer, il faut les faire bouillir, au préalable, pendant deux ou trois heures, dans l'eau ; ou mieux encore, à une pression de 2 atmosphéres pendant une heure.

Traitées de cette façon, les semences conservent leurs enzymes, l'extrait aqueux agit sur l'eau oxygénée, se colore avec la teinture de gayac, agit sur l'hydrate de carbone du caratonia siliqua en le liquéfiant et le saccharifiant.

L'hypothèse qui admet l'existence d'un siège d'activité dans les spores stériles, trouve aussi sa justification dans certains phénomènes de germination. L'orge maintenu dans l'eau en présence de 8 grammes soude caustique par litre, perd la propriété de germer, même après un lavage énergique à l'eau. La non-germination, dans ce cas, n'indique cependant pas la destruction complète du germe.

Si on abandonne le grain traité par la soude dans un lieu humide, on observera un travail intense : il y a absorption d'oxygène avec dégagement d'acide carbonique, et parallèlement à ce phénomène de respiration se constate une accumulation d'amylase : on voit notamment augmenter considérablement le pouvoir liquéfiant pendant les premières 48 heures.

Ce phénomène ne peut s'expliquer que par l'effort des germes pour croître, effort qui ne produit qu'une sécrétion sans atteindre son but, la croissance.

d'empois d'amidon à 2 %; 25 grammes d'albumine d'œuf coagulée (préparé par la méthode décrite plus haut) et 0,2 gr. de phosphate de soude.

Les ballons sont portés à diverses températures pendant des espaces de temps variés. Après la stérilisation, on abandonne les ballons dans une étuve à 45° ; on prélève de temps en temps des échantillons pour l'analyse.

Les résultats observés sont consignés dans le tableau suivant :

Numéros des expériences	Température et durée de stérilisation	Sucre formé après 48 heures milligrammes % de liquide	Analyse microscopique après			
			48 heures	60 heures	120 heures	Culture sur plaque
1	1 heure à 100° .	200	+	+	+	+
2	3 heures à 100° .	310	—	+	+	+
3	2 heures à 105° .	420	—	—	+	+
4	2 heures à 110° .	570	—	—	—	—
5	1 heure à 120° .	0	—	—	—	—

Le signe + indique la présence de ferments.

Le signe — indique l'absence de ferments.

Dans l'essai 1, le liquide est bouilli pendant 1 heure : l'analyse microscopique, faite après 48 heures, démontre la présence de bâtonnets munis de spores.

Dans l'essai n° 2 la stérilisation a été prolongée pendant 3 heures à 100°. Le développement des ferments est moins rapide ; toutefois, après 60 heures, le liquide est infecté.

Dans l'essai 3 le développement des ferments est arrêté au moins pendant 100 heures.

Dans les essais 4 et 5, après une ébullition de 2 heures à 110° et de 1 heure à 120°, on obtient une stérilisation complète.

Les résultats enregistrés dans ce tableau jettent une vive lumière sur l'origine des enzymes, apparaissant dans un liquide stérile.

Dans les essais 1,2,3 les sucres formés après 48 heures s'expliquent par l'infection du liquide. L'analyse microscopique et les cultures sur plaque trahissent la présence de ferments.

Dans l'essai 4 la présence des enzymes doit être attribuée à la même cause et cela malgré la stérilité du liquide.

L'essai 5 nous apporte une preuve décisive : à la température de 120° on ne trouve plus ni sucre, ni enzymes.

Les diastases qui apparaissent dans le liquide stérile ne peuvent donc provenir que d'un travail cellulaire ; il reste à savoir par quelle voie s'exerce l'action des ferments atténués par la stérilisation.

La marche croissante du sucre dans les essais 2, 3 et 4 peut s'expliquer seulement par la formation d'enzymes dans le liquide, après l'ébullition.

Dans l'essai 4 le liquide est maintenu 2 heures à 110°, et malgré cette température élevée, l'analyse donne, après 48 heures, 570 milligrammes de sucre, tandis que dans l'essai 1 (1 heure à 100°) le sucre formé n'est que de 200 milligrammes ; il est clair que s'il s'agissait d'une diffusion des enzymes contenues dans les bactéries avant la stérilisation, la marche de la saccharification eût été inverse. C'est dans l'essai 1 que l'on eût trouvé le maximum de sucre, la prolongation de l'ébullition et la surélévation de température ne pouvant en aucun cas favoriser la conservation des diastases préexistantes.

L'analyse microscopique nous donne du reste une preuve directe que l'apparition des enzymes se trouve liée à un travail particulier des spores ; on trouve dans les essais 2 et 3, après 48 heures), d'assez fortes proportions de sucre, alors qu'à ce moment on ne trouve pas encore de développement de ferments dans le liquide.

De plus, en examinant le tableau, on remarque que la richesse du liquide en substances actives augmente avec le retard du développement du microorgane.

Le travail intense fourni par les spores dans le but de se développer amène une sécrétion abondante de substances actives ; cette sécrétion augmente en raison directe des difficultés qui s'opposent au développement normal, et elle arrive enfin au maximum, à l'ultime moment où la cellule succombe.

La présence d'enzymes dans le liquide stérile (n° 4) doit être considérée comme une manifestation du travail vital des cellules arrêtées dans leur développement.

CHAPITRE III

SUR LE POUVOIR SECRÉTORIAL DES SPORES DU BACILLUS SUBTILIS

Nous avons démontré que l'apparition d'enzymes d'un milieu stérile est due à la présence de spores bactériens ayant perdu leur pouvoir de développement tout en ayant conservé un pouvoir secrétorial.

Dans ce chapitre nous allons étudier de plus près le microorganisme qui entre en jeu dans ces sortes de phénomènes.

Pour isoler le ferment saccharifiant, on a procédé de la manière suivante :

Dans un ballon stérilisé, muni d'un bon tampon d'ouate, on introduit 30 grammes d'albumine humide, 200 grammes d'eau et 1 décigramme de phosphate de soude. On maintient le ballon pendant une heure dans une étuve à 100° ; puis on laisse le liquide au repos pendant 24 heures à la température de 30°. On chauffe de nouveau à 100° pendant 1 heure, réglant l'ébullition de telle sorte qu'il reste environ 100 centimètres cubes de liquide dans le ballon. Cela fait, le ballon passe de 5 à 7 jours dans une étuve à la température de 43°. Le développement des spores amène dans le liquide une grande proportion de ferments. Les ferments se présentent en bâtonnets isolés ou attachés à deux, larges de 0,7 mill. et à peu près trois fois aussi longs. En nous servant de la méthode Lintner (Tropfen Kultur) nous avons isolé une série de cultures provenant chacune d'un seul bâtonnet. L'essai microscopique des cultures ainsi obtenues, et leur travail chimique, nous ont permis de conclure que l'albumine, traitée comme nous l'avons décrit, ne laisse développer qu'une espèce unique de ferments.

Le microorganisme appartient à la classe des bactéries aérobies, qui vivent au dépens des matières azotées.

Cultivé dans un milieu pauvre en matières protéiques assimilables, il se présente sous forme de bâtonnets courts, fins, isolés ou réunis à deux, munis d'un mouvement lent, sans ondulations.

Cultivé en présence de peptone, il forme de longs filaments, qui se maintiennent à la surface du liquide sous forme de pellicules blanches. Dans les vieilles cultures, on observe, à l'extrémité des bâtonnets, des spores dont le diamètre est égal à celui des bâtonnets.

Les cultures munies de spores supportent une température de 110° pendant 1 heure ; les cultures végétatives ne supportent pas la température de 100° pendant 1/4 d'heure.

Le milieu neutre est le plus favorable à la culture, avec l'acidité du milieu, le développement se ralentit ; il est tout à fait lent dans un milieu alcalin. L'addition de phosphate disodique au milieu de culture favorise considérablement son développement.

La bactérie est très peu sensible à l'action des antiseptiques ; il se développe presque normalement en présence de 1/2 % de xylol et de 1 % de chloroforme.

La température optima est de 35 à 40° ; à 45° le développement est sensiblement ralenti ; à 15° la culture reste presque stationnaire. Ensemencée à la température de 20°, sur l'eau de malt gélatinisée, elle forme, à la surface du liquide, une pellicule blanche, sans liquéfaction de gélatine.

Si elle est cultivée à 40°, sur l'eau de malt gélatinisée, on voit le milieu se reformer en gelée après refroidissement. Si la culture se fait à 40° sur le lait, il se forme un voile composé de filaments plissés ; la caséine est précipitée sous forme de coagulum peu résistant, qui ne disparaît en partie, qu'après un long séjour à l'étuve. La recherche de leucine et tyrosine a donné des résultats négatifs.

La présence de la bactérie a été constatée sur trois échantillons d'albumine d'œufs desséché, de provenances diverses, ainsi que sur un échantillon d'albumine de sang desséché.

La morphologie de la bactérie, l'aspect de culture sur gélatine, pomme de terre et bouillon, la coloration des spores, nous ont fait conclure à la présence d'un bacillus subtilis. Toutefois le bacillus subtilis isolé du foin, ne fournit pas le même travail chimique et tout porte à croire qu'on se trouve en présence d'une espèce particulière vivant de préférence sur l'albumine.

En vue d'étudier l'action de ferments isolés sur l'amidon, on a fait l'expérience qui suit :

Dans 200 centimètres cubes d'empois de fécule de pommes de terre, on ajoute 30 grammes d'albumine coagulée et 0,2 gr. de phosphate de soude ; on porte le liquide à 110° pendant deux heures ; après le refroidissement, on ensemence avec une culture munie de spores.

Le liquide est abandonné pendant cinq jours à l'étuve (45°), puis il est filtré et analysé.

Réaction du liquide	faiblement alcalin	Azote °/₀ de liquide	0,019
Réaction avec l'iode	incolore	Azote ammoniacal	0,009
Rotation	18,9	Réaction avec le gayac	très prononcée
Sucre avant inversion	1,10	Réaction avec l'eau oxygénée	très prononcée
Réaction après inversion	1,25		

La non coloration par l'iode, la présence de sucre réducteur, d'azote ammoniacal et protéique démontrent qu'on se trouve en présence du même phénomène que celui constaté dans les espaces précédents.

L'action diastasique que l'on rencontre, doit être attribuée aux ferments introduits par l'ensemencement ; du reste l'action saccharifiante du bacillus subtilis a été étudiée dans le liquide dépourvu d'albumine, que l'on avait remplacé (l'albumine) par la peptone Witte préalablement stérilisée. On a obtenu avec elle une saccharification très profonde sur l'amidon ; seulement il faut avoir soin de choisir convenablement les doses de peptone à employer.

Voici le résumé d'un de ces essais :

Les ballons A, B, C reçoivent une même quantité d'empois d'amidon additionné de 1 °/₀₀ de phosphate de soude.

Dans C, on verse 500 milligrammes de peptone Witte, °/₀ de liquide.

Dans B, on en ajoute seulement 30 milligrammes, °/₀ de liquide.

A, ne reçoit pas de peptone.

On stérilise, après quoi on ensemence les ballons avec une culture pure munie de spores. Pendant cinq jours on laisse à l'étuve, à 40°. Enfin, après avoir ramené les ballons à leur poids primitif, on en analyse le contenu.

	A Peptone 0	B Peptone 30 millimètres	C Peptone 500 millimètres
Aspect du liquide	Visqueux	Fluide	Fluide
Réaction	Alcalin	Acide	acide
« d'iode	Bleu foncé	Jaune clair	Jaune clair
Rotation	»	22,1	21,6
Maltose (grammes)	»	1,32	0,04
Glucose après inversion (grammes)	1,61	1,57	1,56

Pour la neutralisation de A (par 100 centimètres cubes de liquide) il a fallu 0,8 c. c. d'acide chlorhydrique normal.

Pour B et C 1/2 c. c. de soude N. par 100 centimètres cubes du liquide.

Dans l'essai A il n'y a pas de développement de ferments ; l'empois reste intact.

Dans B et C, l'empois est complètement transformé ; le liquide donne avec l'iode une coloration jaune clair et l'analyse démontre une abondante récolte de ferments et l'absence complète d'amidon.

La rotation du liquide B et C ainsi que la rubrique « maltose » indiquent que la transformation de l'amidon n'a pas subi la même marche dans les deux essais.

Dans l'essai B, l'hydratation d'amidon se trouve accomplie dans les mêmes conditions que dans l'essai cité plus haut avec l'albumine coagulée, tandis que dans l'essai C la présence d'une forte dose de peptone a empêché presque radicalement la formation de sucre réducteur. A lieu de 1,32, nous n'avons que 0,04 de maltose.

L'action produite sur l'amidon en présence de 1/2 °/₀ de peptone correspondra à un dédoublement de la molécule d'amidon, non suivi d'hydratation, avec formation, comme produit final, d'achrodextrine.

Toutefois le pouvoir rotatoir du produit obtenu ne correspond pas à celui de la dextrine.

En évaporant le liquide C sur bain-marie on obtient un résidu blanc, soluble dans l'alcool à faible degré. Débarrassé de matières azotées par précipitation fractionnée avec l'alcool, on aboutit à une masse friable, fondant dans l'alcool à 100°.

La présence de matières albuminoïdes paraît être indispensable à la vie du bacillus subtilis. La formation du sucre fermentisible est en rapport direct avec la teneur en azote. En présence d'une faible dose de peptone, l'amidon se transforme en maltose ; un excès de peptone devient

défavorable à la formation du sucre et dans ce cas l'amidon se transforme en une sorte de gomme qui doit être encore étudiée de près.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE POUVOIR SECRÉTARIAL DES SPORES

Pour mettre à jour le rôle des spores dans la sécrétion des enzymes, nous avons fait une série d'expériences avec des cultures maintenues à différentes températures. Dans ces essais on emploie l'empois de fécule de pomme de terre additionné de peptone ; après la stérilisation à 100° on refroidit à 45° et on ensemence avec des cultures munies de spores et exposées au préalable à des températures diverses.

Voici le résultat d'analyses faites 48 heures après l'ensemencement :

Dans les essais 5 et 6, pas de ferments et 980 milligrammes à 1 100 de sucre ; dans les essais 1 et 2 au contraire, développement abondant de ferments et 780 à 760 seulement de sucre. La différence dans la teneur en sucre, indique que ce sont surtout les spores qui produisent la diastase saccharifiante et que, plus ils sont retardés dans leur développement plus la secrétion en substances actives est abondante.

Numéros	Température de culture	Sucre formé milligrammes °/₀ liquide	Analyse microscopique
1	Pas chauffé.	780	Fort développement de fermentation
2	20 minutes à 105°	760	Développement moindre
3	40 minutes à 105°	796	Développement moindre
4	60 minutes à 105°	840	Faible développement
5	20 minutes à 110°	980	Très faible développement
6	40 minutes à 110°	1100	Pas de développement
7	70 minutes à 110°	0	» »
			» »

CONCLUSIONS

1° Les spores bactériens peuvent être amenés à un état particulier où, tout en perdant les propriétés essentielles des cellules vivantes, ils conservent la faculté de produire des enzymes.

2° Le travail chimique qui se produit à la longue dans le lait, vin, bière, après la stérilisation, doit être attribué, au moins en partie, aux spores bactériens arrêtés dans leur développement.

3° Les spores du bacillus subtilis sont susceptibles de produire une grande quantité d'amylase et de peptase.

4° La production d'enzymes par les spores augmente en proportion de leur difficulté de développement et le maximum apparait au moment où le spore passe à la stérilité complète.

5° L'action liquéfiante et saccharifiante acquise par l'albumine dans son traitement par l'acide métallique, s'explique par la présence constante des spores du bacillus subtilis sur l'albumine, et non pas, comme on a cherché à le démontrer dans ces derniers temps, par l'apparition de diastases artificielles.

6° Etant donné le grand pouvoir diastatique des spores du bacillus subtilis et leur présence constante dans la nourriture animale, il y a lieu d'admettre que ces spores jouent un rôle important dans les phénomènes de la digestion.

ÉTUDES SUR LA TEINTURE DES SOIES ET TEXTILES ARTIFICIELS

Par **M. Francis J.-G. Beltzer**

1° Teinture des fibres artificielles en noir d'aniline.

Introduction. — Dans notre ouvrage *La Grande Industrie Tinctoriale* (1), nous avons publié en détail, nos études techniques sur les deux grandes méthodes de teinture en « *noir d'aniline* » :

(Méthode dite en « *bain plein* », et méthode dite « *d'oxydation* ».)

Nous avons indiqué *les avantages* qui ressortent du fait de l'application de ces méthodes sur les cotons mercerisés, ou sur les fibres mercerisées.

Ces avantages généraux, signalés d'ailleurs de longue date par John Mercer, offrent, *dans ce cas particulier*, des résultats pratiques qu'il était bon de mettre en évidence.

John Mercer avait découvert, en 1850, que les fibres de coton et les fibres cellulosiques, traitées par des lessives de potasse ou de soude caustique à 35°-40° Baumé, devenaient d'aspect gélatineux et transparent, se gonflaient et se raccourcissaient, tout en acquérant une certaine élasticité.

Ces fibres, ainsi *hydrolysées* ou gélatinisées, possèdent en outre la propriété capitale de se mouiller instantanément et d'absorber très facilement les matières en suspension dans l'eau. (Propriétés de la cellulose hydrolysée).

Le phénomène de la teinture, qui résulte en partie de cette propriété d'absorption des matières colorantes, devait donc, *par le fait du mercerisage*, devenir plus intense.

Mercer put constater, en effet, que les fibres *mercerisées* se teignaient avec une grande facilité, et que les nuances obtenues sur ces fibres étaient, toutes choses égales d'ailleurs, plus foncées que celles obtenues sur les fibres ordinaires.

Partant de ce principe, il était évident qu'une foule d'avantages pratiques devaient surgir, nous pouvons citer les plus importantes réalisées :

Economie dans la consommation des Matières colorantes ; économie de temps dans la teinture ; Réalisation d'effets « gaufrage » sur les tissus ; imitation d'aspect laineux avec les fibres de coton, lorsqu'on laisse le rétrécissement s'opérer ; imitation d'aspect soyeux avec les fibres de coton, lorsqu'on empêche, au contraire, ce rétrécissement ; augmentation de la solidité des fibres à la rupture (augmentation de la ténacité de ces fibres) ; augmentation de la solidité dynamométrique des tissus et de la solidité à l'usage ; traitements plus parfaits pour la fabrication des « *Satins de Chine* »... etc.. etc.

Ces propriétés, mises à profit, dans certaines limites et sous certaines conditions, nous ont conduit à étudier particulièrement l'application pratique des teintures en noir d'aniline, sur les fibres mercerisées ; puis, par analogie, l'application de ces mêmes teintures sur les *Soies et textiles artificiels*.

Les Soies et textiles artificiels ont des liens communs, au point de vue de la nature physique (de *la nature colloïdale*) des fibres avec les *textiles naturels végétaux mercerisés* (hydrocellulose).

Comme ces derniers, les fibres artificielles sont formées de filaments absolument hygrométriques, gélatineux, se gonflant et se mouillant au contact de l'eau avec la plus grande facilité.

(Exception est faite ici pour les fibres à « *l'acétate de cellulose* », qui présentent, à l'encontre des autres, une certaine imperméabilité.)

Les soies artificielles commerciales courantes :

1° La *soie de Chardonnet* et les soies analogues *dérivant de la nitrocellulose* (soie de Beauleiu, soie Valette... etc.) ;

2° *La soie de Viscose* et les soies analogues ;

3° *La soie Cuproammoniacale* et les soies en dérivant (soie de Givet, soie « Glanzstoff », soie Parisienne, soie Linkmeyer), etc., etc,, sont, au contraire, très facilement perméables à l'eau et, par suite, aux bains de teinture.

Un écheveau de « *soie artificielle* » de ces provenances, mis au contact de l'eau, s'imprègne immédiatement avec la plus grande facilité et s'imbibe instantanément sans aucune manutention mécanique.

Nous savons que les fibres végétales naturelles et mercerisées se comportent de même, tandis

(1) *La Grande Industrie Tinctoriale*, H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, pages 413 à 500. « De la teinture en noir d'aniline ».

que les fibres végétales ordinaires (*le coton écru en particulier*), présentent une répulsion plus ou moins considérable *au mouillage*.

(Ce dernier se mouille avec difficulté dans l'eau pure, dans l'eau acide ou alcaline, mais assez facilement dans l'eau savonneuse ou glycérinée).

Partant de ces analogies physiques, entre les fibres mercerisées et les fibres artificielles, nous avons réalisé une série d'expériences relatives à leur teinture, à l'aide des méthodes « *noir d'aniline* ».

Ce sont ces expériences que nous résumerons dans les lignes suivantes, espérant qu'elles apporteront une contribution utile aux méthodes de teinture sur « soies, crins et textiles artificiels. »

1° Noir d'aniline en « bain plein » sur les soies et textiles artificiels.

Considérations générales. — Lorsqu'on effectue la teinture sur *fibres mercerisées*, nous savons qu'il faut (pour obtenir un noir de même hauteur), *diminuer, dans une proportion assez notable*, les quantités d'aniline et de matières premières nécessaires qui servaient auparavant à la teinture sur *fibres ordinaires*.

Tandis que sur ces dernières, *on obtient un beau noir moyen à froid avec les proportions suivantes :*

1	Aniline	7	litres
	Acide sulfurique à 66° Bé	10,5	»
	Eau	50	»
2	Bichromate de soude	16,8	kil.
	Eau	50	litres
	Bain total	1 200	»

pour 100 kilogr. de coton ordinaire débouilli à l'eau pure.

On obtient un noir bronzé très corsé et très foncé, si on teint 100 *kilogrammes de cotons mercerisés* dans ce même bain. Le *noir bronze* obtenu sur coton mercerisé est tellement chargé, qu'il est presque impossible de le faire virer au noir-noir, même après un savonnage bouillant, prolongé et énergique.

Si on diminue les proportions d'aniline et autres produits du bain de teinture et qu'on adopte celles ci-dessous :

1	Aniline	5	litres
	Acide sulfurique à 66° Bé	7	»
	Eau	50	»
2	Bichromate de soude	12	kil.
	Eau	50	litres
	Bain total	1 200	»

pour 100 kil. de coton mercerisé.

On obtient un noir bronze encore très chargé et très corsé, mais virant au noir-noir après le même savonnage.

Ce *noir-noir* ainsi obtenu est plus corsé encore que le noir à 7 % d'aniline sur coton ordinaire.

Pour obtenir un noir de même valeur que celui à 7 % sur coton ordinaire, il faut abaisser, pour les cotons mercerisés, les proportions aux suivantes :

1	Aniline	4	litres
	Acide sulfurique	5,5	»
	Eau	50	»
2	Bichromate de soude	10	kil.
	Eau	50	litres
	Bain total	1 200	»

pour 100 kilogrammes de coton mercerisé.

Le noir bronze obtenu vire au *noir-noir* de même hauteur, après un temps de savonnage bouillant identique.

Il va sans dire ici que le mercerisage des cotons est supposé être effectué normalement ; (c'est-à-dire en maintenant les fibres à leur longueur primitive.)

Si le mercerisage est effectué en laissant raccourcir les fibres, le noir bronze qu'on obtient dans ces conditions avec 4 % d'aniline, comme ci-dessus, est encore trop chargé. Il est impossible de le faire virer au *noir-noir* par ce savonnage.

Ces expériences montrent que si on laisse la fibre se gélatiniser ou se gonfler d'une façon profonde, le pouvoir absorbant augmente d'autant plus.

Uue fibre mercerisée d'une façon intensive, c'est-à-dire à l'aide de lessives caustiques concen-

trées, aura un pouvoir absorbant d'autant plus considérable qu'on aura laissé le rétrécissement s'opérer d'une façon plus prononcée.

Si on effectue le mercerisage d'un écheveau de coton, *sans tension*, à l'aide d'une lessive de soude caustique à 40° Baumé, *contenant en suspension du sulfure de carbone* ; autrement dit : *si on provoque une gélatinisation partielle ou une transformation superficielle de la fibre en* « *Viscose* » ; on remarque un rétrécissement de plus en plus considérable, qui va en s'accentuant jusqu'à ce que la couche superficielle de Viscose formée se dissolve. L'écheveau, après 3 ou 4 jours de macération dans le liquide, prend une teinte brune ; il se recroqueville de plus en plus et finit par se dissoudre en une masse gélatineuse informe et épaisse : « *la Viscose* ».

Si, au lieu de pousser cette « *Viscosation* » de la fibre jusqu'au bout, c'est-à-dire jusqu'à la dissolution complète, on n'opère qu'une transformation partielle, on obtient un écheveau très gonflé et très rétréci, d'aspect gélatineux, *mais ayant encore une forme*. On peut le laver, le blanchir et le teindre.

L'écheveau teint en noir d'aniline en bain plein, avec les proportions à 4 °/₀ d'aniline comme ci-dessus, donne un *noir bronze* excessivement chargé, que les savonnages ne peuvent plus faire virer au *noir-noir*.

Pour obtenir un noir-bronze moyen pouvant virer au noir-noir par des savonnages énergiques, il ne faut employer qu'un bain à 3 °/₀ d'aniline, composé comme ci-dessous :

1	Aniline	3 litres
	Acide sulfurique	4,5 »
	Eau	50 »
2	Bichromate de soude	8 kil.
	Eau	50 litres
	Bain total	1 200 »

pour 100 kilogrammes de coton viscosé.

Un écheveau de coton (2/24 *Amérique Louisiane*), d'une longueur extérieure de 0,68 m. en écru, s'était rétréci par ce traitement à la longueur de 0,20 m., soit un raccourcissement de 0,48 m. Après lavages, acidages, blanchiment et rinçage, il donna à la teinture, avec les proportions ci-dessus (3 °/₀ d'aniline), un noir bronze excessivement corsé et très difficile à faire virer au noir-noir par les savonnages. L'unisson fut très difficile à obtenir, même en diminuant l'acide du bain pour permettre au noir de monter lentement.

Le noir, dans ces conditions et sur ce coton *viscosé*, monte avec rapidité. *La vitesse de la teinture est d'autant plus grande que les fibres sont gélatinisées plus profondément*. Sur coton ordinaire, le noir ne monte presque pas, ou du moins il met un temps très long, tandis que sur coton mercerisé, il monte d'autant plus vite que la « *viscosation* » a été poussée plus loin.

(Cette vitesse de teinture est défavorable à l'unisson des nuances.)

Partant de ces essais, nous avons enfin procédé à quelques teintures sur *soie Viscose*.

En employant le bain à 3 °/₀ d'aniline, nous n'avons obtenu qu'un *noir bronze* impossible à faire virer au noir-noir.

En abaissant les proportions d'aniline et autres produits, nous avons pu obtenir quelques noirs en bain plein de moins en moins bronzés. Les noirs ainsi obtenus sont très facilement verdissables, comme il fallait s'y attendre, car les proportions d'aniline deviennent trop faibles (ceci, malgré une charge anormale en bichromate de soude).

Un noir obtenu avec 2 °/₀ d'aniline est encore légèrement bronzé ; de plus, il vire au vert avec une grande facilité, sous la plus petite influence réductrice. L'unisson est très difficile à obtenir, etc.

Si on charge trop en aniline, le noir devient trop bronzé, il est alors impossible d'obtenir le noir-noir.

Enfin, comme derniers inconvénients de cette méthode, il faut citer : la perte de brillant et le dégorgeage de la teinture.

Les fibres de soies artificielles ainsi teintes, perdent une grande partie de leur éclat et de leur brillant. La matière colorante qui s'est déposée sur la fibre est trop tenue, les agrégats moléculaires sont trop volumineux et trop opaques ; ils obstruent la transparence du fil. La teinture dégorge au frottement à sec comme il fallait s'y attendre.

En résumé, jusqu'à présent, nos essais de teinture sur soie artificielle ou sur fibres artificielles commerciales, à l'aide de la méthode « *noir d'aniline en bain plein* », ne nous ont donné, comme nuance intéressante, qu'un « *bronze* » mordoré ou cuivré, impossible à faire virer au noir-noir.

Si on essaye d'obtenir un *noir franc*, en diminuant les proportions d'aniline, on n'obtient qu'une nuance virant avec une telle facilité, qu'elle devient inemployable.

Le « bronze » peut être employé tel quel, mais il obstrue le brillant du fil et lui enlève *son toucher nerveux*.

Dans ces conditions, il était utile d'essayer la méthode de teinture dite « *noir d'aniline d'oxydation* », qui nous a donné des résultats très intéressants sur cotons mercerisés ; aussi bien au point de vue de l'intensité et de la profondeur du noir obtenu, qu'au point de vue de l'inaltération des fibres.

2° Noir d'aniline d'oxydation sur les soies et textiles artificiels.

Considérations générales. — Lorsqu'on mercerise des fibres de coton ou des fibres cellulosiques en les empêchant de se retrécir ou en les maintenant à leur longueur primitive, nous savons qu'en outre des propriétés absorbantes intensives qu'elles acquièrent, *leur tenacité ou leur résistance dynanométrique augmente dans une certaine mesure.*

Cette augmentation peut aller, dans certains cas, jusqu'à 10 % de la valeur primitive de leur ténacité en écru.

Si, d'autre part, on teint une fibre ordinaire de coton par la méthode d'oxydation, on sait que cette fibre est, en général, plus ou moins attaquée. (Suivant qu'on opère sur des *cotons Jumels* ou des *cotons Amérique*, la ténacité perd de 15 % à 25 % de sa valeur.

Si on teint la même fibre mercerisée, la perte en ténacité ne sera plus que de 3 % à 7 % de sa valeur primitive.

En effet, le coton écru a gagné d'une part 10 % en ténacité, par le fait seul du mercerisage, mais comme il perd environ 15 % par le fait de la teinture, le résultat final n'accuse qu'une perte de 5 %.

Cette perte de 5 % est absolument normale, et on ne saurait dire qu'une fibre est attaquée, même si elle accusait une perte de 7 %.

(L'irrégularité dans la force dynanométrique des fibres varie dans des limites bien plus larges que 7 %, et des essais divers de filés écrus accusent quelquefois des différences dans la ténacité, variant de 10 % à 15 %.)

Ceci posé, nous admettrons même qu'une fibre mercerisée, toutes choses égales d'ailleurs, sera moins attaquée qu'une fibre ordinaire.

En outre de l'excès de ténacité que donne le *mercerisage*, nous avons vu que les propriétés absorbantes des fibres sont augmentées et qu'il faut, pour obtenir des noirs de même hauteur sur cotons mercerisés, diminuer les proportions d'aniline et autres matières employées à la teinture des fibres ordinaires.

La diminution des proportions de ces matières intervient donc encore d'une façon efficace pour diminuer les causes d'altération. Comme nous l'avons vu précédemment, plus on a poussé loin la gélatinisation des fibres par le mercerisage ou la « *Viscosation* », moins il faut de matières pour obtenir une teinture intense.

C'est cette dernière propriété, qui est mise à profit dans la teinture en noir des fibres et soies artificielles, par la méthode « d'oxydation ». Elle permet d'obtenir des noirs de très belle intensité, avec des proportions minimes d'aniline et de matières premières ; par conséquent, les causes d'altération sont amoindries d'autant.

D'autre part, nous avons remarqué que le développement de l'éméraldine sur cotons mercerisés, et encore mieux sur soies artificielles, s'effectuait à des températures bien inférieures à celles exigées par les fibres ordinaires. La vitesse de réaction sur soies ou fibres artificielles est plus grande, et le vert éméraldique monte dans un temps moitié moindre, et à une température plus basse que sur les textiles ordinaires.

Ainsi, tandis qu'il faut opérer l'oxydation à une température de 40° C. à 45° C. environ sur fils de coton ordinaire non mercerisés ; on peut opérer dans des conditions de temps moitié moindres, à 30°-35° C., sur fils de soie artificielle.

Il faut environ de 12 à 15 heures pour que l'oxydation soit terminée sur fils de coton ordinaire, à la température de 40°-45° C. ; c'est-à-dire, pour que le *vert éméraldique* soit complètement monté, et que les fibres ne présentent plus de parties blanches.

Il faut seulement 8 à 10 heures à la température de 30°-35° C., pour que l'oxydation soit com plète sur les fils de soie artificielle.

En outre, *l'éméraldine* formée sur soie artificielle, est plus foncée que celle formée sur le coton ordinaire, elle est plus intense, presque noire, et quelquefois même complètement noire.

Les résultats obtenus sur cotons mercerisés sont intermédiaires entre ceux obtenus sur cotons ordinaires et ceux obtenus sur soie artificielle.

Il faut dans ce cas 10 à 12 heures à la température de 35°-40° C., pour que l'éméraldine soit complètement développée, de couleur *vert foncé*, sur des cotons mercerisés normalement, c'est-à-dire étant maintenus à leur longueur primitive.

Avec des cotons mercerisés avec rétrécissement l'oxydation du noir s'effectue plus vite.

Les essais comparatifs ont été effectués avec un même bain d'aniline (bain éméraldinogène) pour l'imprégnation (3e formule, page 608).

Il est bien évident que toutes les causes réunies agissent dans le même sens et en faveur de la diminution des chances d'altération.

La facilité avec laquelle les textiles artificiels s'imprègnent, permet encore d'opérer dans des conditions excellentes pour éviter les manipulations et les manutentions si préjudiciables à leur nature.

Comme la teinture en noir d'oxydation ne comporte que des passages ou des immersions en bains froids, il y a, de ce fait, un grand avantage d'opérer ainsi.

Les bains chauds et les trainages sur barques provoquent forcément le feutrage des fils, lesquels, à l'état mouillé, sont facilement rompus.

Dans le cas de teinture en noir d'oxydation, les fils sont, au contraire, simplement immergés dans le bain d'éméraldine ; on les laisse au repos pendant 1/4 d'heure ou une 1/2 heure au plus, on les essore et on les étend dans une chambre d'oxydation chauffée à 30°-35° C. au maximum.

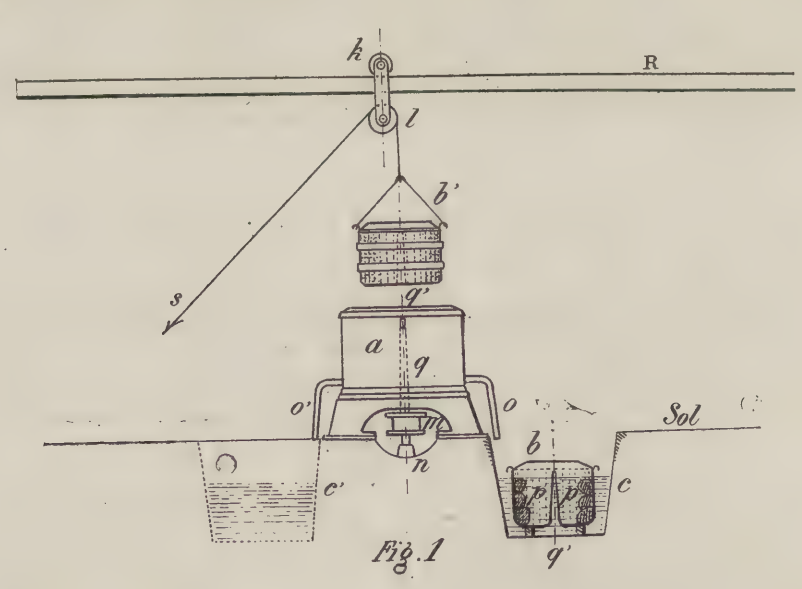
Lorsque le vert éméraldique est monté, on immerge les fils dans un bain froid de bichromate de potasse ou de soude, on les laisse au repos ainsi pendant un 1/4 d'heure ou une 1/2 heure, on rince à l'eau pure et froide, on essore et on sèche.

Les fils ainsi teints, présentent un brillant et un éclat intenses, le noir obtenu est comparable aux plus beaux noirs d'oxydation sur coton « *noir Corbeau* » ou « *noir bleuté* », et l'altération est nulle.

La ténacité a conservé la valeur qu'elle présentait en écru, seule l'élasticité perd légèrement de sa valeur. Cet inconvénient est d'ailleurs intime à toutes les teintures ?

Pratique de la méthode de teinture des fibres artificielles en noir d'aniline d'oxydation.

Les écheveaux de soie artificielle ou les fibres écrus, sont disposés avec soin dans des enveloppes en tissu peu serré, de soie naturelle. On forme ainsi des paquets de 2 à 3 kilogrammes. Les écheveaux sont enveloppés convenablement, et les paquets sont disposés avec précaution dans le panier en cuivre, d'une essoreuse.



Coupe et Elévation montrant la disposition à adopter pour l'imprégnation des fils de soie artificielle.

a. — Corps de l'essoreuse à panier amovible.
b, b'. — Paniers amovibles en cuivre rouge, dans lesquels on dispose les paquets de fils de soie.
c, c'. — Cuves en bois disposées en contre bas de l'essoreuse, permettant l'égouttage facile, et permettant de recueillir de même les bains provenant de l'essorage et coulant par les orifices *o* et *o'*.
q. — Axe moteur de l'essoreuse, animé par courroie, avec la poulie *m*, et sur lequel on dispose les paniers amovibles par leur emboîtement *q'*.
n. — Crapaudine de l'axe moteur.
l. — Poulie de levage des paniers.
k. — Poulie de transport des paniers.
R. — Rail longitudinal pour le transport de paniers.

On emploie, *une essoreuse centrifuge à panier amovible*, de façon à pouvoir enlever ou replacer celui-ci à volonté sur son axe.

Le panier garni et bien équilibré avec les paquets de soie, est plongé ou immergé doucement dans une cuve en bois contenant le bain d'aniline ou bain éméraldinogène. L'immersion doit se faire lentement et progressivement, de façon à ne pas provoquer le déplacement des paquets de soie.

On laisse l'imprégnation se faire d'elle-même, sans presser ni comprimer les fils. Après une 1/2 heure d'immersion, ceux-ci sont complètement imbibés et abreuvés. On soulève le panier avec un treuil, on l'élève sur la cuve ; et après avoir laissé égoutter quelque temps, on l'enlève à l'aide du même treuil roulant, et on le place sur son axe, dans l'essoreuse.

Celle-ci est mise en mouvement, et les fils sont essorés énergiquement. Le bain d'aniline qui s'écoule de l'essoreuse retourne à sa cuve.

Nous remarquons dans ces opérations, que les fils ne subissent aucune manutention il ne peut donc y avoir *feutrage.*

Lorsque l'essorage est terminé, on ouvre les paquets et on dispose avec précaution les écheveaux ou les fils de soie sur des lames bien lisses, en bois de hêtre, de dimensions suivantes : 1,20 m. de long, 0,06 de large et 0,02 d'épaisseur.

On peut garnir ces lames avec 1 kilogramme ou 1,500 kil., au maximum, de soie artificielle. Il ne faudrait pas charger plus, car l'oxydation s'effectuerait avec moins de régularité.

Les lames d'étendage ainsi garnies, sont disposées convenablement sur leurs supports, dans la chambre d'oxydation.

La chambre d'oxydation comprend comme une sécherie habituelle : un chauffage par la vapeur circulant dans des tuyaux à ailettes avec un régulateur de température adapté à la valve d'admission de vapeur, de façon à chauffer à un degré convenable (30°-35° C. au maximum) (*fig.* 3.)

Pour pouvoir travailler à l'aise 100 kilogrammes de soie artificielle par jour, il faut pouvoir disposer d'une chambre d'oxydation de dimensions suivantes : longueur 15 mètres ; largeur 4 mètres ; hauteur 4 mètres.

Des ébuettes ou cheminées en bois permettent un tirage naturel et pas trop violent, de façon qu'il ne se produise pas de variations trop brusques de température.

Au début, on peut porter la température vers 40° C., sans crainte d'accidents, mais au fur et à mesure que le séchage s'opère, il faut laisser tomber peu à peu vers 35° C., puis, à la fin de l'oxydation, la température ne doit pas s'élever au-dessus de 30° C.

Il faut avoir soin également, à mesure que le séchage s'effectue, de tourner les lames d'étendage, de façon à changer les points de contact avec la soie, puis on secoue légèrement les lames, pour séparer les fils de soie qui, en général, sont collés ensemble lorsqu'ils sont mouillés. Au fur et à mesure qu'ils sèchent, ils se décollent d'eux-mêmes, mais un léger secouage provoque facilement leur séparation.

Les fils verdissent peu à peu au fur et à mesure qu'ils sèchent ; ils deviennent ensuite presque noirs. Lorsque l'oxydation est terminée, ils sont de teinte noir-verdâtre uniforme. On ne doit plus apercevoir aucune trace blanche ni aucune trace jaunâtre, même à l'intérieur des écheveaux. A ce moment, on peut dégarnir les lames d'étendage. L'oxydation dure en général une nuit. On entre les fils en sécherie le soir, vers 6 heures ou 7 heures, et on les sort le lendemain matin, vers 6 ou 7 heures.

Les écheveaux oxydés sont disposés à nouveau dans des enveloppes *spéciales* en tissu peu serré de soie naturelle.

On forme des paquets de 2 à 3 kilogrammes, comme précédemment (2 lames d'étendage), puis on dispose ces paquets dans un panier amovible *spécial* de l'essoreuse, et on immerge doucement le tout dans une cuve en bois contenant le bain de bichromate de soude.

L'immersion s'opère exactement comme celle en bain d'aniline. La durée est égale à un quart d'heure ou une demi-heure suivant les cas.

On lève le panier, laisse égoutter à fond, et on essore vivement.

Le bain de bichromate qui s'écoule de l'essoreuse retourne à sa cuve.

Les paquets sont développés, et les écheveaux sont lavés dans l'eau froide et limpide, sur une machine appropriée.

On essore finalement, et on porte à l'étendage.

Le séchage des écheveaux de soie teints doit s'opérer doucement à la température de 30°C environ. Il faut compter, pour un bon séchage, une durée de 2 jours à cette température, de sorte que les dimensions de la sécherie devront être les suivantes :

Longueur	15 mètres
Largeur.	8 mètres
Hauteur.	4 mètres

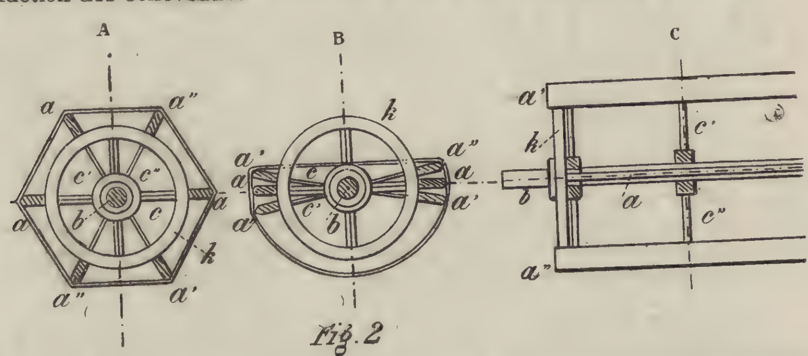
Le chauffage s'effectue par la vapeur circulant dans des tuyaux à ailettes, et un régulateur de température adapté à la valve de distribution maintiendra celle-ci vers 30°C.

Les lames sont dégarnies, et les écheveaux secs, sont empaquetés par 5 kilogrammes à la fois.

Dans ces manutentions, nous remarquons que les fils de soie ne sont pas manœuvrés à l'état mouillé, c'est justement ce qu'il fallait éviter, seules les opérations de l'étendage laissent à désirer sous ce rapport, mais si on remarque qu'à cet état les écheveaux sont essorés à fond et qu'en somme on ne fait que les disposer sur les lames, on ne risque ni de feutrer ni mêler les fils.

Si on n'exige aucune manutention des fils à l'état mouillé, on peut opérer comme il suit :

On dispose les écheveaux secs sur des tournettes spéciales de dévidoirs (*fig.* 2). Ces tournettes sont articulées, et leurs bras peuvent se rabattre les uns sur les autres, de façon à faciliter l'introduction des écheveaux.



Tournettes à bras ou rayons articulés permettant de disposer facilement les écheveaux de soie artificielle.

A. — Vue en coupe ou en profil de la tournette avec bras ou rayons dans la position normale.
B. — Vue en coupe ou en profil de la tournette, avec bras ou rayons rabattus, permettant d'introduire les écheveaux.
C. — Vue de face de la tournette.
a, *a*. — *a'*, *a'*. — *a"*, *a"*. — Lames en bois de hêtre bien lisses et interchangeables, fixées aux extrémitées des rayons en acier *c*, *c*. — *c'*, *c'*. — *c"*, *c"*.
c', *c'*. — *c"*, *c"*.— Rayons en acier articulés autour de l'axe fixe *b* de la tournette et montés sur bagues.
b. — Axe en acier comprimé. — *a*, *a*. — lames fixes.
c, *c*. — Rayons fixes.
k. — Cercle fixe en acier servant de guide aux lames mobiles.

On introduit les écheveaux avec précaution, et on les dispose régulièrement le long des lames, de façon à garnir celles-ci sans intervalles.

Lorsque le garnissage est terminé, on relève l'articulation, de façon à tendre légèrement les fils, et on fixe cette articulation dans sa position relevée.

Les écheveaux sont donc tendus d'une façon fixe. On immerge tout l'appareil dans le bain d'aniline pendant une demi-heure environ, on le lève, laisse égoutter, et on le transporte tout d'un bloc sur le bâtis d'une essoreuse horizontale où on procède à l'essorage en actionnant l'appareil.

Les écheveaux sont essorés sur la tournette elle-même et ne subissent de ce fait aucune manutention.

Lorsque l'essorage est terminé, on transporte le tout à la chambre d'oxydation, on rabat l'articulation de façon à défendre les fils, et on laisse le séchage s'opérer comme d'habitude.

L'oxydation se poursuit normalement, et lorsque les fils sont à moitié secs, on les déplace seulement avec précaution, de façon à changer les points de contact (c'est la seule manutention des fils nécessaire, encore ne s'effectue-t-elle que lorsque ceux-ci sont presque secs et quand par conséquent, il n'y a plus d'inconvénient à les manipuler).

L'éméraldine bien développée, et les fils ne présentant plus de parties blanches, on relève l'articulation de la tournette, et on tend à nouveau les écheveaux dans une position fixe.

On transporte tout l'appareil et on l'immerge dans le bain de bichromate pendant une demi-heure, on lève, laisse égoutter et on porte le tout dans une barque spéciale appropriée, où le lavage s'opère à l'eau froide.

Dans le lavage, les tournettes sont actionnées lentement d'un mouvement de rotation et dans la barque de l'eau claire circule doucement.

Le lavage est méthodique, lorsque l'eau n'est plus teintée en jaune, on enlève, laisse égoutter, et on essore comme précédemment sur le même appareil.

On rabat alors l'articulation de la tournette et on porte le tout à la sécherie.

Les fils ne sont dégarnis que lorsqu'ils sont secs.

Dans ce procédé, nous remarquons que les écheveaux de soie ne sont nullement manipulés, ni touchés pendant les opérations, et surtout lorsqu'ils sont mouillés. — On les introduit secs sur les tournettes, ils subissent toutes les opérations de la teinture sur celles-ci, sans qu'aucune manutention puisse les feutrer. On ne les enlève que lorsqu'ils sont secs et que la teinture est terminée.

Les bras et les axes des tournettes peuvent être en fonte ou en acier, les lames seules sont en bois dur, et facilement interchangeables, de façon à pouvoir les remplacer facilement lorsqu'elles sont trop courbées ou lorsqu'elles ont joué par suite des mouillages et séchages successifs qu'elles supportent.

Séchage final. — Le séchage final présente un intérêt particulier, quand on veut obtenir des fils, *le maximum de brillant.*

Depuis longtemps, on avait remarqué que lorsqu'on opère le séchage des fils de coton mercerisés *à l'état tendu*, le brillant de ces fils est rehaussé, ou du moins conservé plus nettement que lorsqu'on sèche ces mêmes fils comme d'habitude sans tension.

Pour la soie artificielle, les résultats sont les mêmes, et des fils séchés à l'état tendu, conservent un brillant plus net et plus intense que lorsqu'on opère sans tension, et qu'on permet par conséquent aux fils de se raccourcir pendant le séchage.

Logiquement, ce fait était à prévoir, car le séchage tend à serrer le fil. Celui-ci se recroqueville et sa longueur diminue en même temps que sa transparence se perd.

Ce même fil, de transparent qu'il était étant mouillé, devient plus opaque et par suite moins brillant. Cette opacité s'accentue par le raccourcissement et il est nécessaire pour l'éviter en partie de s'y opposer en séchant les fils à l'état tendu.

L'appareil à tournettes dont nous avons parlé permet de sécher facilement à l'état tendu, sans occasionner de manutention supplémentaire sur les fils mouillés. Il suffit de relever l'articulation de cette tournette pendant le séchage, chaque fois qu'on le désire et lorsqu'on a déplacé de temps en temps les points de contact des fils sur les lames.

Gazage final. — Cette opération qu'on effectue couramment, sur les fils de soie ou sur les fils de coton, pour en rehausser le brillant et la netteté, peut également s'effectuer sur les fils de soie artificielle pour obtenir les mêmes résultats. (Voir notre ouvrage « *La Grande Industrie Tinctoriale* », pages 94 à 122.

Coupe d'un séchoir chauffépar la vapeur circulant dans des tuyaux à ailettes (radiatuers).

t. — Tuyau d'arrivée de vapeur
T. — Tuyaux à ailettes. — *v* valve d'admission de vapeur, pouvant être actionnée par le régulateur de tempértaure R
R. — Régulateur de la température (système Grouvelle et Arquembourg). — *k.* Thermomètre.
E, E'. — Cheminée en bois (ébuettes).
a, a. — Appareils tournettes articulées en position normale, permettant de sécher lesécheveaux de soie artificielle à l'état tendu.
l, l. — Lames en bois de hêtre pour le séchage à l'état libre.
d, d, d. — Support en bois pour l'étendage.

Préparation des Bains d'aniline ou Bains éméraldinogènes.

Lorsqu'on désire obtenir un toucher doux et moelleux, et une nuance *noir bleu ardoisé*, on peut adopter la formule suivante, contenant une proportion assez forte de glycérine :

1re Formule	Bain A	Aniline	5 litres	Faire 50 litres avec de l'eau douce
		Acide chlorhydrique à 20° Bé	6 »	
		» acétique	1 »	
		Glycérine	5 »	
	Bain B	Chlorate de soude	2,500 kil.	Faire 50 litres avec de l'eau douce
		Sel ammoniac	2,500 »	
		Sulfate de cuivre	0,500 »	
		Sel de vanadium (vanadate d'ammoniaque)	0,005 »	
		Formiate d'alumine à 20° Bé	5 litres	

La glycérine donne à la fibre une douceur et un moelleux prononcé.

En diminnant les proportions de glycérine, et en augmentant les proportions d'aniline, on obtient un *noir bleu plus bronzé ou plus roux.*

La formule suivante peut être adoptée.

2e Formule	Bain A	Aniline	5,500 litres	Faire 50 litres avec de l'eau douce
		Acide chlorhydrique à 20° Bé	6,500 »	
		» acétique à 40 0/0	1,000 »	
		Glycérine	1,000 »	
	Bain B	Chlorate de soude	3 kil.	Faire 50 litres avec de l'eau douce
		Sulfate de cuivre	0,500 »	
		Vanadate d'ammoniaque	0,005 »	
		Sel ammoniac	3,000 »	
		Formiate d'alumine à 20° Bé	2 litres	

On dissout ensemble les produits du bain A et on étend avec de l'eau douce et froide de façon à faire 50 *litres.*

On dissout également les produit du bain B dans l'eau douce, de façon à faire 50 litres.

Lorsque les bains A et B sont refroidis à 20°C environ, on peut les mélanger et les employer pour passer les paquets de soie.

Lorsqu'on désire conserver le *nerveux* du fil, on doit alors supprimer complètement la glycérine qui donne la douceur, et ne pas opérer de savonnage après la teinture.

En aucun cas d'ailleurs, le savonnage après teinture n'offre d'intérêt, car il rend les fibres grasses au toucher, et diminue le brillant du fil.

Après le passage au bichromate de soude, un simple rinçage à fond à l'eau froide est suffisant.

Pour obtenir une nuance plus bronzée, en même temps que plus corsée, et pour conserver la souplesse et le brillant, on peut préparer le bain suivant :

3e Formule	Bain A	Aniline	6 litres	Faire 50 litres avec de l'eau douce
		Acide chlorhydrique à 20° Bé	7 »	
		» Acétique à 40 0/0	1 »	
		Glycérine	2 »	
	Bain B	Chlorate de soude	3,500 kil.	Faire 50 litres avec de l'eau douce
		Sulfate de cuivre	0,700 »	
		Vanadate d'ammoniaque	0,006 »	
		Sel ammoniac	3,500 »	
		Perchlorure de fer à 30°-35° Bé	0,750 »	

Nous remarquons que, dans ce dernier bain, on a supprimé le mordant d'alumine, qui donne un peu de raideur au fil. On a augmenté un peu la glycérine, qui donne la souplesse ; enfin le perchlorure de fer pousse la nuance vers un *noir roux* qui se rapproche plus du *noir soie.*

Avec cette dernière formule, l'oxydation s'opère très vivement et le noir obtenu est brillant et corsé.

On prépare les bains A et B comme d'habitude, et lorsque les dissolutions sont limpides et froides, on les mélange pour former 100 litres de *bain d'aniline* ou *bain éméraldinogène,* servant à imprégner les écheveaux de soie.

Un essorage violent permettra, avec 100 litres de bain d'aniline, d'imprégner 200 kilogrammes de fils de soie ; autrement dit, 100 *kilogrammes de fils* de soie n'auront absorbé, après essorage violent, que 50 litres de bain d'aniline.

La teinture s'effectuera donc dans ce dernier cas avec moitié (3 0/0 d'aniline) et moitié des matières premières consignées dans le tableau précédent.

Le prix de revient aux 100 *kilogrammes de soie* de ces matières premières, sera le suivant :

Proportions du bain A absorbées par 100 kil. de fils de soie artificielle	3 d'aniline à 1 fr. 20 le kil.	3 fr. 60	5 fr. 05
	3,500 kil. d'acide chlorhydrique à 7 fr. 00 0/0 le kil.	0 » 25	
	0,500 » » acétique à 35 fr. 00 0/0 kil.	0 » 20	
	1,500 de glycérine à 1 fr. 00 le kil.	1 » 00	
Proportions du Bain B absorbées par 100 kil. de fils de soie artificielle	1,750 de chlorate de soude à 1 fr. 20 le kil.	2 fr. 10	4 fr. 45
	0,700 de sulfate de cuivre » 60 fr. 0/0 kil.	0 » 45	
	0,003 de vanadate d'amoniaque à 20 fr. 00 le kil.	0 » 05	
	1,750 de sel ammoniac à 1 fr. 00 le kil.	1 » 75	
	0,375 de perchlorure de fer à 20 fr. 00 0/0 kil.	0 » 10	
Total des matières premières du Bain d'aniline pour 100 kil. de fils de soie artiticielle.			9 fr. 50

D'une façon générale, pour obtenir un noir plus ou moins profond, on peut faire varier, dans la formule précédente, les proportions de sel d'aniline et de perchlorure de fer. La glycérine intervient surtout pour obtenir la douceur, mais il ne faut pas en exagérer la teneur.

Le toucher des fibres, en un mot, doit être doux et souple, mais conserver cependant un certain nerveux.

En aucun cas, le toucher souple et gras ne peut convenir, c'est pourquoi il faut éviter autant que possible une trop grande proportion de glycérine. De même, éviter le savonnage après teinture.

Les bains d'aniline ou de teinture doivent être préparés avec des eaux aussi douces que possible (eaux de condensation de vapeur) de façon à ne pas introduire de sels calcaires qui, en pénétrant à l'intérieur des fibres, pourraient en atténuer le brillant.

D'autre part, il est absolument nécessaire que le mélange des bains A et B (le bain d'aniline), soit aussi limpide que possible. S'il se formait un précipité, il faudrait le dissoudre avec un peu d'acide acétique, ou à défaut laisser déposer et ne se servir que de la liqueur claire décantée. On peut encore filtrer celle-ci le cas échéant.

Pour éviter qu'il se forme des dépôts dans les avances ou dans le bain d'aniline, il faut avoir soin de le conserver dans un endroit frais et dans l'obscurité. Avec ces observations, l'imprégnation des fils de soie s'opère dans de bonnes conditions, et on peut obtenir une teinture noire profonde, unie et brillante, *sans altérer les fibres.*

Préparation dès Bains de Bichromate.

On prépare les bains de bichromate, en faisant simplement dissoudre, dans l'eau douce et froide, 5 kilogrammes de bichromate de soude dans 100 litres d'eau. — On peut encore employer *plus efficacement* le bichromate de potasse. On opère la dissolution de 5 kilogrammes dans l'eau bouillante, et on ajoute la quantité d'eau froide nécessaire pour faire 100 litres.

Il faut avoir soin de laisser refroidir complètement ce bain vers 25°C., avant de développer les fils de soie.

Le bichromate de potasse donne un noir plus corsé et plus profond ; ce fait tient à sa composition plus régulière et plus normale ; il représente bien le sel $K^2O.\ 2CrO^3$, tandis que le Bichromate de soude du commerce n'a pas une composition chimique répondant parfaitement à la formule $Na^2O.\ 2CrO^3$, il contient environ 65 °/₀ d'acide chromique et de l'eau de cristallisation.

Comme pour les bains d'aniline, les eaux employées pour la dissolution doivent être douces.

Comme prix de revient, 100 kilogrammes de fils de soie consomment 5 kilogrammes de bichromate de potasse pour le développement. Le prix ressort donc à :

5 kil. × 1 fr. 00 = 5 fr.

Le prix total des matières premières employés à la teinture en noir d'oxydation des fils de soie artificielle ressort donc environ à : 0,15 à 0,20 fr. le kilogramme au maximum.

Résultats d'expériences.

Des fils de *soie de Chardonnet* et de *soie cuproammoniacale*, teints à l'aide des procédés ci-dessus, 3ᵉ formule, ont donné aux essais dynamométriques les chiffres suivants :

Soie de Chardonnet

		par denier
Avant teinture	Ténacité	1,10
	Elasticité	8,00
	Denier	102
Après teinture Augmentation de poids de 7 %	Ténacité	0,96
	Elasticité	7,50
	Denier	109

Soie Cuproammoniacale

		par denier
Avant teinture	Ténacité	1,15
	Elasticité	9,10
	Denier	105
Après teinture Augmentation de poids de 11 %	Ténacité	1,06
	Elasticité	8,40
	Denier	116

Des fils de *soie viscose* teints à l'aide des mêmes procédés (3ᵉ formule), ont donné aux essais dynamométriques les résultats consignés dans le tableau suivant :

FIL DE PREMIER CHOIX. — SOIE VISCOSE

1er essai sur écru. — Denier = 106 avant teinture

Tenacité	Grammes	Elasticité	Allongement en centimètres par mètres
Moyenne = $\frac{560}{5}$ = 112 grammes pour 106 deniers ou 1,05 par denier	110 110 115 120 105	Moyenne = $\frac{42}{5}$ = 8,4.	7,8 8,0 11,0 7,0 8,2
	560		42,0

2e essai sur écru. — Denier = 106 avant teinture

Tenacité	Grammes	Elasticité	Allongement en centimètres par mètres
Moyenne = $\frac{590}{5}$ = 118 grammes pour 106 deniers et $\frac{118}{106}$ = 1,11 par denier.	125 120 100 120 125	Moyenne 8,8.	11 6,4 8,2 9 9,4
Total.	590		44,0

Ces mêmes fils écrus ont donné, après leur teinture en noir d'oxydation avec la 3e formule, une belle nuance *noir jais* très foncé et très brillant.

Les essais dynamométriques sont consignés ci-dessous :

1er essai sur fils teints. — Denier = 116 après teinture

Tenacité	Grammes	Elasticité	Allongements centimètres par mètres
Moyenne = $\frac{510}{5}$ = 102 pour 116 deniers	105 100 90 110 195	Moyenne 7,96	8,2 8,3 6,5 8,2 8,3
	510		39,8

2e essais sur fils teints. — Deniers = 116 après teinture

Tenacité	Grammes	Elasticité	Allongements en centimètres par mètres
Moyenne = $\frac{525}{5}$ = 105 pour 116 deniers	100 105 105 110 105	Moyenne 7,96	8,2 8,4 8,2 8,0 7,0
	525		39,8

Nous remarquons, par ces chiffres, que le poids du fil a augmenté d'environ 10 % par le seul fait de la teinture. Autrement dit, le denier est resté le même, si on envisage la finesse du fil simplement, mais le poids de ce même fil ou la charge naturelle a augmenté de 10 %.

Fils de soie viscose de second choix

1er essai en écru, Denier : 128		1er essai en teint, Denier : 142	
Tenacité	Elasticité	Tenacité	Elasticité
125	10,8	125	10
130	11,0	125	10
134	9,0	130	8
130	10,8	125	9
125	9,4	115	9,6
644	51,0	620	46,6

2e essai en écru, Denier : 128		2e essai en teint, Denier : 142	
Tenacité	Elasticité	Tenacité	Elasticité
110	9,2	130	10
127	10	120	10,8
130	9,6	115	9
130	9,8	120	8,5
134	10	125	8,5
631	48,6	610	46,8

Nous remarquons encore, d'après ces essais, que la charge naturelle acquise par la soie teinte est d'environ 10 % comme précédemment, la moyenne de ténacité est d'environ 127,5 gr. pour 128 deniers ou 0,99 par denier, — et l'élasticité est égale à 9,96 pour les fils écrus.

Les fils teints donnent comme ténacité 123 au lieu de 127,5 et comme élasticité, 9,34 au lieu de 9,96 ; la perte est donc minime :

environ 4 % pour la ténacité et 6,2 % pour l'élasticité.

Remarques sur le conditionnement. — Il faut avoir soin, lorsqu'on effectue des essais dynamométriques, d'opérer sur des soies à un même degré normal de dessiccation.

Il est bon (pour que les essais comparatifs en écru et en teint aient une valeur se rapprochant de l'exactitude), de sécher plusieurs écheveaux d'écru et de teints, dans la même sécherie, à une température de 30° à 35°C., pendant un temps suffisant (1 ou 2 jours par exemple). On les enlève de cette sécherie en même temps, et on les expose quelque temps à l'air, dans une salle, avant de procéder aux essais, car il est nécessaire que ces écheveaux reprennent leur état hygrométrique normal.

Si on n'a pas soin de prendre ces précautions, on s'expose à des différences très variables pour l'augmentation de poids, et pour l'élasticité. *Le tableau ci-dessous dressé,* dans ces conditions, avec des fils écrus et teints de mêmes deniers, montre ces différences.

Les fils teints ont été essayés au dynamomètre à la sortie de la sécherie, alors qu'ils étaient complètement desséchés, tandis que les fils écrus ont été essayés, après avoir repris leur état hygrométrique normal pendant quelques jours.

Les résultats montrent que la ténacité des fils teints est légèrement plus élevée que celle des mêmes fils écrus, tandis que l'élasticité, ne pouvant reprendre qu'avec un état hygrométrique normal, a baissé dans de larges proportions.

Il en est de même de la charge qui a varié considérablement, depuis 1,9 % jusqu'à 9,3 % en plus de l'écru.

Soie viscose. — Fils de 1er Choix

Avant teinture				Après teinture			
Denier	Tenacité Force	Elasticité		Denier	Tenacité Force	Elasticité	
96	95	134	T = 0.82	105	100	8,3	T = 0,9
	80	143	E = 13.7		100	8,3	E = 7,7
	90	145			80	6,6	
	75	118			100	6,3	
	85	146			110	6,2	
	425	672			490	38,7	

Augmentation de poids. 9,3 %

98	100	11,3		102	100	9,3	
	95	11,4	T = 1		110	11	T = 1,02
	100	11,5	E = 11,1		100	8,9	E = 9,9
	105	11			110	10,5	
	90	10,5			100	10,2	
	490	55,7			520	49,9	

Augmentation de poids . . . . 4 %

110	110	10,1		114	120	9,9	
	105	11	T = 0,96		115	8	T = 1,01
	105	9,8	E = 10,5		110	8,1	E = 9,1
	115	11			120	9,9	
	105	10,7			115	9,8	
	539	52,6			580	45,7	

Augmentation de poids . . . . 3,8 %

100	90	13,5		108	95	6,8	
	95	13,4	T = 0,93		115	11	T = 0,91
	95	14	E = 8,72		95	9,4	E = 8,72
	94	15,3			85	7,6	
	95	13,7			105	8,8	
	480	69,9			465	43,6	

Augmentation de poids . . . . 8 %

110	90	12,5		112	100	8,3	
	100	15,1	T = 0,87		95	10,2	T = 0,89
	90	12,9	E = 14		105	8,1	E = 8,6
	105	15,4			95	8.2	
	95	14,4			100	8.5	
	490	70,3			495	43,3	

Augmentation de Poids . . . . 1,9 %

Ces remarques sur le *conditionnement* des soies artificielles écrues et teintes, permettent d'évaluer leur force dynamométrique (ténacité et élasticité) avec plus de précision. En effet, nous savons, qu'à l'état mouillé, leur ténacité devient presque nulle, il est donc nécessaire, si on veut comparer logiquement et aussi exactement que possible la force dynamométrique avant et après teinture, d'opérer une dessiccation égale de l'écru et du teint.

En résumé, la méthode de teinture en noir d'aniline d'oxydation, appliquée sur les principales soies artificielles (soie de Chardonnet, soie Cuproammoniacale et soie Viscose) se comporte de même façon.

Le noir obtenu est profond, et l'éclat du fil est rehaussé.

On peut dire que l'altération des fibres est nulle, c'était le seul obstacle qui pouvait jusqu'à présent faire rejeter ce procédé. Les avantages qu'on en retire pour la manutention des écheveaux, la facilité avec laquelle on obtient une teinture unie, la beauté et le foncé du noir, la charge naturelle qu'il procure, etc., sont autant de causes qui plaident en faveur de son adoption.

On peut teindre ainsi de la même façon, les crins artificiels, les tissus en mi-soie naturelle et artificielle, les tissus en crinol et autres analogues. La teinture sur tissus s'effectuera au foulard et à la chambre d'oxydation par les procédés habituels.

Teinture des Soies Artificielles, avec les matières colorantes artificielles

Généralités. — A cause de leur nature physique, les soies artificielles se teignent avec avidité à l'aide des matières colorantes artificielles. Nous avons vu, précédemment, que leur état colloïdal et gélatineux, combiné avec les propriétés hygrométriques qu'elles possèdent à un haut degré, en faisaient des absorbants énergiques, et par conséquent des matières propices à s'assimiler très rapidement les colorants en dissolution ou en suspension dans l'eau.

Si en outre de leur nature physique qui est générale, on considère leur composition chimique

qui est variable, on peut établir une légère différence entre la Soie de Chardonnet ou les soies à base de *Nitrocellulose* d'une part, la Soie *Cuproammoniacale* et la *soie Viscose* d'autre part.

La soie artificielle de *Nitrocellulose*, contenant des *groupes nitrés* ou de l'*azote*, se comporte à l'égard des *colorants basiques*, et en général des *colorants tirant directement sur fibres animales* (laine et soie), d'une façon analogue. — Elle se teint en un mot directement avec ces colorants. Cependant (à cause de sa nature physique) elle se comporte de la même façon à l'égard des colorants substantifs pour coton. On peut dire en quelque sorte que la Soie à la Nitrocellulose se teint en général sans mordançage préalable, avec presque toutes les matières colorantes artificielles.

La soie artificielle *Cuproammoniacale* se rapproche plus au point de vue chimique de la composition des fibres cellulosiques. Vis-à-vis des colorants directs pour coton, elle se comporte de la même façon et se teint directement avec avidité, comme le coton mercerisé. Les colorants basiques, au contraire, exigent, pour se fixer sur cette fibre, un mordançage préalable en tannin et antimoine.

En un mot, la Soie Cuproammoniacale possède les mêmes propriétés que le coton mercerisé.

La Soie Viscose, enfin, possède, au point de vue Physique, des propriétés absorbantes telles, que ses propriétés chimiques sont pour ainsi dire annihilées.

Malgré sa composition *cellulosique* (*sans azote*), elle se teint presque aussi facilement avec les colorants basiques (*sans mordançage préalable*), que la soie à la Nitrocellulose. Les colorants substantifs pour coton ou colorants directs, se fixent avec une rapidité telle, qu'il est très difficile d'obtenir des nuances unies avec la plupart de ces colorants. Bien souvent il est préférable de teindre directement avec les colorants basiques.

A ce point de vue, on peut dire que *La Soie Viscose* occupe une place intermédiaire entre la Soie à la Nitrocellulose et la soie Cuproammoniacale.

Ses propriétés absorbantes sont tellement intenses, que la nature chimique cellulosique de la fibre n'intervient pas dans cette occasion.

Remarque

On sait que *les Hydrocelluloses* (Viscose et composés de même base), *s'hydratent* plus facilement que les *éthers cellulosiques* (Nitrates ou Acétates de cellulose). Elles absorberont par conséquent les bains de teinture avec plus d'activité. Cette hydratation est quelquefois si intense, que la fibre se dissout presque dans l'eau, elle se désagrège sous le moindre effort.

La cellulose est dans ce cas, très disséquée, elle se rapproche des mucocelluloses, des pectocelluloses... etc., et en général des celluloses primitives. *La polymérisation* ou *l'éthérification*, peut lui faire prendre corps et *la condenser* en une matière se rapprochant plus par ses propriétés inertes de *la lignocellulose.*

Dans ces conditions, la solidité des fibres à l'eau peut être augmentée. Il convient, soit de *déshydrater* profondément les celluloses régénérées des Hydrocelluloses (Viscose ou Soies analogues), soit de les éthérifier (par exemple par *acétylation* subséquente des fibres).

L'acétylation enlève des groupes *oxhydriles* et par conséquent autant de motifs qui attiraient l'eau auparavant. L'acétylation revient donc à une déshydratation. *Une déshydratation* à l'alcool, pourrait encore faire perdre aux fibres cette propriété néfaste d'absorber l'eau avec cette intensité, la solidité de celles-ci à l'état mouillé en serait accrue.

Les soies artificielles peuvent se teindre directement avec presque tous les colorants artificiels. Seules les matières colorantes qui exigent une combinaison avec un oxyde métallique, pour que la couleur apparaisse, nécessitent un mordançage préalable (Exemples : l'alizarine et les colorants formant des laques métalliques colorées).

Nous étudierons successivement les divers procédés pratiques généraux de teinture qu'on peut employer sur les fibres artificielles, eu égard à leur nature cellulosique.

(*A suivre*).

SUR LES NOUVEAUX PROCÉDÉS DE DÉSULFURATION DE LA GALÉNE

Par **M. Fernand Chaine**.

Dans l'intéressante étude de M. Moslard parue dans le numéro de novembre 1906 du *Moniteur Scientifique*, l'auteur a omis un procédé parmi les nouvelles méthodes de désulfuration de la galène. Ce procédé, bien que n'ayant pas eu la retentissante publicité des procédés Huntington-Héberlein, Carmichael-Bradfort et Savelsberg cités par M. Moslard, a cependant fait l'objet d'articles publiés dans quelques revues françaises et étrangères (1) et l'analyse succincte du brevet français a été faite dans le numéro d'avril 1906 du *Moniteur Scientifique*.

Il s'agit du procédé de désulfuration des minerais de plomb et de cuivre dû au Dr Alfredo Lotti (2) et breveté en France et à l'étranger sous la dénomination : « Perfectionnements aux méthodes de désulfuration et de fusion des minerais de plomb, de cuivre ou de plomb et cuivre », par la Société anonyme des mines des Bormettes et A. Lotti (3).

Objet. — Comme on peut s'en rendre compte par l'étude de M. Moslard, le but des métallurgistes s'occupant du plomb a été d'obtenir un abaissement du prix de revient du grillage, lequel constitue, par l'emploi du classique four à réverbère, une phase onéreuse de la métallurgie du plomb. Pour cela, il fallait rendre l'opération plus rapide, tout en diminuant le plus possible le combustible et la main-d'œuvre. Le grillage étant avant tout une oxydation, pour activer sa marche, il fallait augmenter le contact du minerai et de l'air, contact qui n'est obtenu que péniblement et d'une façon incomplète par le rablage du minerai sur la sole du four à réverbère. L'insufflation de l'air à travers la masse était évidemment le meilleur moyen pour résoudre le problème. Mais alors une difficulté surgissait. Le minerai de plomb, en effet, soumis à l'action de la chaleur se ramollit et s'agglomère facilement en produisant une masse compacte à travers laquelle l'air ne peut pas s'infiltrer. Il faut avoir recours à l'emploi de matières peu fusibles comme les oxydes alcalino-terreux, les oxydes de fer ou de manganèse pour limiter par leur mélange avec la galène, la fusibilité de cette dernière. Les corps introduits ont donc surtout une action mécanique sur la marche de l'opération et leur rôle chimique, s'il existe, doit être considéré comme secondaire. Tout les procédés examinés par M. Moslard, qui ont entre eux beaucoup de similitude au point de vue des moyens employés et des résultats obtenus, consistent dans le mélange du minerai avec un produit réfractaire, l'échauffement de la masse pour amener le soufre à sa température de combustion et la désulfuration rapide à l'aide d'un courant d'air forcé.

Dans le procédé Lotti, le but poursuivi est le même, mais les moyens employés sont différents. Pour avoir la température nécessaire à l'inflammation du soufre du minerai, on a recours à la chaleur ordinairement perdue des scories à leur sortie du four de fusion ; quant à l'emploi d'une matière réfractaire toujours plus ou moins coûteuse et qui modifie forcément la constitution du lit de fusion, il est totalement supprimé.

Le minerai, pulvérisé ou en grenailles de laverie, de préférence légèrement humide, est mélangé en proportions convenables avec des scories en fusion sortant du water-jacket. Le mélange pratiqué à la main ou mécaniquement dans une coupole en fonte placée sous une hotte dure quelques minutes. La masse rouge et très poreuse obtenue est versée dans un appareil de soufflage spécial, en fonte, à fond mobile, où elle est soumise à l'action d'un courant d'air soufflé ou comprimé. Dans ces conditions, le soufre brule et la chaleur produite par sa combustion réchauffe la masse et lui permet de s'agglomérer en un bloc résistant mais très poreux que l'on sort de l'appareil après refroidissement. L'opération dure de 2 à 3 heures suivant la teneur en soufre du minerai.

La matière ainsi obtenue se comporte admirablement bien à la fusion en raison du mélange intime du minerai et du fondant (scories).

Les avantages du procédé Lotti sur la méthode ordinaire de grillage sont les suivants :

1° Suppression totale du combustible et utilisation de la chaleur perdue des scories.

2° Economie de main-d'œuvre et travail moins pénible pour les ouvriers ;

3° Economie sur les frais ordinaires de triage des scories et de préparation des lits de fusion,

---

(1) *Metallurgie*, 11 Jahrgang-Heft, 15-Seite 353-357. — *Revista Minera, Metalurgica y de Ingenieria*, Madrid, Anno **1905**. — *Comptes Rendus Mensuels de la Société de l'Industrie Minérale*, juillet **1905**. Note par M. J. Biron, ingénieur civil des Mines. — *Engineering and Mining Journal*, septembre 30, **1905**, pages 580, 581, 582. — *Rassegna Mineraria e della Industria Chimica*, vol. XXII. N° 8, mai **1905**. — *Le Mining Magasine et le Mining Journal* ont également fait allusion à ce procédé.

(2) Ancien Directeur de la Fonderie des Bormettes, actuellement Directeur des Fonderies de Follonica-Italie.

(3) Brevets Français : N° 346527, Australien, N° 2828, Italien, N° 211123, Allemand, N° 169494, Espagnol, N° 34629, Anglais, N° 2861, Canadien, N° 96626, Mexicain, N° 4826.

ceux-ci ne comprenant que les fondants frais, car les agglomérés sont chargés directement et encore chauds dans le four de fusion ;

4° Possibilité d'une marche intermittente : les arrêts et les reprises n'occasionnant aucun frais ;

5° Dépense minime de première installation et faible encombrement des appareils ;

6° Moindres pertes par volatilisation (surtout en argent) ;

7° Meilleur rendement et économie de combustible à la fusion par suite du mélange intime du minerai et de la scorie, de l'état de porosité de la matière et de sa faible teneur en plomb silicaté.

Par contre, on pourrait reprocher au procédé Lotti :

1° L'impossibilité de traiter toute la production d'une usine exclusivement approvisionnée en minerais sulfurés, à cause de la trop forte proportion de scories nécessitée par l'agglomération. Cet inconvénient est supprimé lorsqu'on dispose de matières plombeuses susceptibles de passer directement à la fusion (carbonates, oxydes, crasses, sous-produits divers) et avec lesquelles on augmente la teneur en plomb du lit de fusion ;

2° Une production de mattes exagérée due à la désulfuration incomplète du minerai grillé ordinaire, car les blocs étant poreux, la désulfuration se continue en partie dans les régions chaudes du water-jacket qui précèdent la zone de fusion et, de plus, le mélange intime de l'oxyde et du sulfure provoque la réaction entre ces deux composés avec formation de plomb métallique. Ce phénomène se produit même lors du soufflage, car les blocs renferment fréquemment du métal réduit.

Voici quelques résultats numériques comparatifs obtenus avec la méthode de grillage ordinaire et avec le procédé Lotti :

Composition moyenne du minerai traité

Pb	62 à 65 %
Ag	0,2220 »
Cu	0,40 »
S	16 à 17 »
Zn	10 à 11 »

Appareils employés

Grillage. — Four à réverbère chauffé au gaz et muni d'une sole ayant 3,50 m. de large sur 12 mètres de long.

Fusion. — Water-jacket passant 20 à 25 tonnes de lit de fusion par 24 heures.

Méthode ordinaire. — Prix par tonne de minerai cru

1° *Grillage au réverbère*		
Main d'œuvre	3 fr. 50	
Combustible	7 fr. 50	
Fournitures	0 fr. 25	11 fr. 25
2° *Fusion au water-jackuet*		
Main d'œuvre	5 fr. 05	
Combustible	11 fr. 00	
Fournitures	0 fr. 15	
Fondants	2 fr. 50	18 fr. 70
		29 fr. 95

Procédé Lotti. — Prix par tonne de minerai cru

1° *Agglomération et soufflage*		
Main d'œuvre	2 fr. 10	
Fournitures	0 fr. 25	2 fr. 35
2° *Fusion*		
Main d'œuvre	4 fr. 50	
Combustible	9 fr. 55	
Fournitures	0 fr. 15	
Fondants	2 fr. 10	16 fr. 30
		18 fr. 65

Economie réalisée = 11 fr. 30 par tonne

Marche de la fusion au water-jackuet

	Méthode ordinaire	Procédé Lotti
Coke (% du lit)	14	12
Pression du vent	15 à 20 centimètres d'eau	12 à 14
Tonnes de lit par 24 heures	20 (8 de minerai)	25 (10 de minerai)
Tenenr en plomb des scories	0 80 à 0,90	0,20 à 0,40 %
Mattes (% de minerai cru)	5 à 10	10 à 15
Plomb obtenu directement	90 %	92 %
Argent obtenu directement	95 »	98 »

Le procédé Lotti possède comme on le voit de sérieux avantages. Il est actuellement d'un emploi régulier à la Fonderie de plomb de la Société anonyme des mines des Bormettes. Il est pour cette usine la source d'économies très sensibles qui motivent, de la part de ceux qui ont pu l'apprécier, le désir de voir son emploi se généraliser.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Pratique de l'industrie de la soude à l'ammoniaque.

Par **M. K. W. Jurisch.**

(*Chemiker Zeitung.*, **1906**, p. 681.)

I

Dans les pages qui suivent, je vais exposer, en chapitres détachés, quelques-unes des observations que j'ai pu rassembler sur la fabrication de la soude à l'ammoniaque en Allemagne, en Angleterre, en France et en Autriche.

On sait que nous devons à Ernest Solvay, de Bruxelles, le plus important et le meilleur procédé de fabrication du carbonate de soude à l'aide de l'ammoniaque. Les grandes lignes du procédé sont exposées dans de multiples brevets. Néanmoins, ou si l'on veut, à cause de ces brevets, les usines Solvay ont réussi à conserver un secret rigoureux. A ma connaissance, il n'existe qu'une publication, celle de J.-A. Bradburn (*Zeits. f. ang. Chem.*, **1899**, 14 et s.), qui lève un coin du voile. Toutes les autres descriptions du procédé Solvay sont extraites des brevets. Or, si l'on admet que toutes les usines Solvay n'emploient pas les mêmes appareils, ces descriptions n'ont surtout qu'un intérêt historique. Dans les usines Solvay-Mond, on n'emploie plus que deux des appareils décrits dans les brevets originaux, tous les autres ont été beaucoup simplifiés ; mais cette simplification est le fruit de trente ans de travail d'ingénieurs et de fabricants avisés. Les nombreuses fabriques créées directement ou indirectement par Solvay en Europe et en Amérique, sont indépendantes, elles sont nationales et poursuivent leur développement propre. Mais elles conservent un lien : toutes les fabriques participent aux améliorations découvertes dans chacune d'elles. De cette façon, Solvay a créé une organisation industrielle dont l'ampleur ne peut se comparer qu'à celle des syndicats et des trusts, mais qui leur est supérieure parce qu'elle est internationale.

Le secret que les usines Solvay, comme les fabriques d'aniline, ont su garder n'est dépassé que par celui que conserve le très important procédé allemand de soude à l'ammoniaque. Ce système peut concurrencer celui de Solvay, il est pratiqué dans trois usines allemandes et dans une usine étrangère. Mais le nom de son inventeur n'est pas cité une seule fois par H. Schreit dans son ouvrage sur la soude à l'ammoniaque. Sans avoir pris de brevet, sans avoir rien publié, il se repose à Constance d'une vie de travail et de succès.

Ce que nous dirons des usines Solvay-Mond date d'assez longtemps pour que cela ne leur puisse causer aucun tort. Cela aura néanmoins son intérêt, car même dans les recherches théoriques les plus récentes, exposées par Meyerhoffer à la séance du 6 mars 1905 de la Société prussienne d'encouragement des sciences, la précipitation du bicarbonate de soude est étudiée à 15°, température à laquelle on n'opère pas dans les usines Solvay. Il me semble encore prématuré de donner une description et des dessins de la fabrication et des appareils Solvay. Je ne donnerai des remarques sur la fabrication que pour montrer l'importance des observations qu'on effectue. Toutes mes données sont extraites telles qu'elles de la marche, qu'elles concordent ou non avec les opinions préjugées des théoriciens. Depuis Schlœsing, en effet, il a paru bien des mémoires sur ce que peuvent être les faits et sur ce qu'ils devraient être en théorie, mais il manque encore des données de la pratique. Ce mémoire tend à combler cette lacune.

1. *Fours à chaux.* — Pour la fabrication de l'acide carbonique, on se sert exclusivement de pierre à chaux ou de calcaire dolomiteux. On trouve des analyses de calcaire dans la plupart des ouvrages techniques : Frémy, pour la craie de Londres, celle de Minerva, en Angleterre, Richardson, pour celle de Newcastle, Richardson et Watt (*Chem. technol.*, III, 235) pour celles de Voreppe (Isère) et celle de Chauny donnent des analyses. Lunge (*Sodaindustrie*, t. II, p. 416) et Davis (*Chem. News.*; XXXII, 175) en indiquent aussi.

Nous en donnerons quelques-unes effectuées par nous dans l'usine de James Muspratt and Sons, à Widness :

	Widness 12 novembre 1872	Calcaire broyé 10 décembre 1872	Widness Limestone Co 13 décembre 1872	Widness Limestone Co 29 janvier 1872
$CaCO^3$	90,58	94,36 (1)	98,249 (2)	93,38 (3)
Al^2O^3	2,09	} 0,23	0,267	} 0,58
Fe^2O^3	0,60	}		} 4,45
Sable et argile	6,09	3,34	0,306	1,09
Humidité	1,24	—	0,940	0,50
	100,60	97,93	99,753	100,00

(1) Par titrage de 96,52 % $CaCO^3$. — (2) Par titrage de 99,5 % $CaCO^3$.
(3) Par titrage de 93,6 % $CoCO^3$.

	Millersdale Limestone 12 janvier 1876	Carrington Limestone	
		13 janvier 1876	14 janvier 1876
$CaCO^3$	96,93	98,00	97,60
$MgCO^3$	0,51	0,53	0,56
$MnCO^3$	0,25	0,05	0,037
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	0,24	0,22	0,23
FeS (1)	0,02	0,03	trace
Sable et argile	0,57	0,59	1,03
Humidité	0,23	0,15	0,25
	98,75	99,57	99,707
$CaCO^3$ titré	96,90	97,40	97,50

	Hendre Limestone			
	Moyenne 5 janvier 1876	Chinastone 16 janvier 1876	Cristallin 16 janvier 1876	Nouveau banc cristallin 21 juillet 1876
$CaCO^3$	95,95	97,250	96,200	95,117
$MgCO^3$	1,11	1,067	1,252	0,841
$MnCO^3$	non déterminé	0,014	0,120	0,160
$FeCO^3$	—	—	—	0,270
FeS^2	0,38	0,125	0,070	0,126
Fe^2O^3 }	0,43	0,310	0,310	0,803
Al^2O^3 }				0,217
$CaSO^4$	trace	—	—	0,117
Ca^2SiO^4	—	—	—	1,325
Sable, argile bitume	1,46	0,935	0,875	1,248
Humidité	0,35	0,220	0,500	0,460
	99,38	100,021	99,327	100,684
$CaCO^3$, titré	95,90	97,25 (2)	96,20 (3)	96,55

Par titrage à l'acide azotique normal, on trouva les teneurs suivantes en $CaCO^3$.

Calcaire broyé de Carrington	24 janvier	1876	97,50
» » de Potts	24 janvier	1876	96,90
» de Hendre avec veines de spath calcaire	16 juin	1876	98,73
» » » » marbre	16 juin	1876	97,99
» de Beswick	14 juin	1876	97,03
» »	3 août	1876	97,5

Tous ces bancs de calcaire ayant continués à être exploités, ces analyses peuvent servir de terme de comparaison avec celles que l'on fait actuellement et être utilisées pour l'étude de la variation de la composition du calcaire avec la direction des bancs. Le calcaire de Hendre est resté pendant au moins cinq ans absolument régulier.

Dans les usines du Verein chemischer Fabriken, à Mannheim, à qui appartient aussi la fabrique de soude de Heilbronn, on employait, en 1881, du calcaire ordinaire de Baden à 95 %, du tuff calcaire à 98 % et du calcaire français à 98 % $CaCO^3$. Aux usines de la Société anonyme des produits chimiques du Nord, à Lille (anciennes usines Kuhlmann), on employait à La Madeleine et à Saint-André des calcaires dont voici la composition :

	Craie de Lille Août 1882	Moellons de Cotils		Moellons de Cambier	
		Octobre 1882	Octobre 1882	Octobre 1882	Octobre 1882
$CaCO^3$	84,545	90,36	84,46	87,14	84,49
$MgCO^3$	—	traces	—	—	—
Al^2O^3 }	2,104				
Fe^2F^3 }	traces	1,07	1,52	1,30	1,63
SiO^2	1,66	1,10	1,42	1,18	1,66
Sable et argile	—	1,62	2,04	1,98	2,34
Humidité	9,85	7,66	12,16	10,48	12,04
	97,159	101,81	101,60	102,08	101,86

(1) Dosé comme FeS mais existant vraisemblablement à l'état de FeS^2 ou Fe^2S^3.
(2) Détermination gravimétrique 97,4 mais la détermination volumétrique paraît plus exacte.
(3) Les déterminations gravimétrique et volumétrique concordent.

Dans ces analyses, les déterminations d'humidité sont probablement inexactes. Les analyses suivantes de calcaire de Namur sont meilleures.

	Juillet 1882	Août 1882 (1)	Septembre 1882 (1)	Octobre 1882	30 octobre 1882
$CaCO^3$	96,80	95,10	96,95	96,71	97,29
$MgCO^3$	0,78	1,25	0,85	—	—
Al^2O^3	0,38	9,37	0,26	1,20	1,33
Fe^2O^3	0,24	0,18	0,14		
SiO^2	0,16	0,52	0,27	1,04	0,92
Sable et argile	—	—	—	1,34	0,54 (2)
Humidité	1,60	1,80	1,45	0,60	0,25
	99,96	99,25	99,92	101,19	100,21

Ce calcaire était aussi employé dans les petites usines de La Madeleine, construites pour le procédé Pollaczek et qui n'ont pu lutter.

Dans l'usine française de Sorgues, près Avignon, travaillant par le procédé Mallet-Boulouvard, on employait, en 1883, un calcaire du pays, compact, jaune clair ou jaune brun, qui, d'après les analyses du chimiste de l'usine renfermait régulièrement 99,5 % $CaCO^3$, 0,1 % sable, argile et Fe^2O^3 et 0,4 % d'humidité. C'est le calcaire le plus pur que je connaisse.

De mes analyses à l'usine de Szczakowa, j'extrais la composition du calcaire de la « Jaworzncer Steinkohlengewerkschaft » :

	I, cristallin 27 mai 1885	I, banc supérieur cristallin 20 décembre 1885	II, banc moyen cristallin 7 jonvier 1887
$CaCO^3$	96,000 (3)	97,000	97,000
$MgCO^3$	1,302 (4)	0,560	0,053
$MnCO^3$	0,120	0,135	0,135
$FeCO^3$	0,247 (5)	0,170 (6)	0,204 (7)
Fe^2O^3	0,242 (5)	0.338 (6)	0,344 (7)
Al^2O^3	—	0,10	—
$CaSO^4$	—	—	—
SiO^2	—	—	—
P^2O^5	0,000	non déterminé	non déterminé
Sable et argile	1,840	1,440	1,620
Substances organiques	0,030	0,020	0,040
Eau	0,460	0,280	0,283
	100,444	99,953	99,579

Pour du calcaire de Krzerzowice, presqu'aussi blanc que de la craie, on trouve (3 mai 1887) :

$CaCO^3$	98,706
$MgCO^3$	0,508
$MnCO^3$	0,064
$FeCO^3$	0,077
Fe^2O^3	0,042
Al^2O^3	0,052
$CaSO^4$	0,128
SiO^2	—
P^2O^5	non déterminé
Sable et argile	0,432
Subtances organiques	0,020
Humidité	0,608
	100,637

Kurt Pietrusky (*Chem. Industrie*, **1902**, 579) donne, ainsi que Bradburn (*Zeits. ang. Chem.*, **1898**, 56), quelques analyses de calcaires américains. Ces calcaires sont fortement mélangés de dolomie. On a aussi publié (*Zeits. Berg. Hütten u. Salinenwerk*, XXII, 282) des analyses de pierre à chaux dolomiteuse de Laband dans la Haute-Silésie.

(1) Amorphe, cassure conchoïdale comme le n° 1 de Hendre.
(2) Substances organiques.
(3) Par titrage 96,0 % en réalité 95.987 % $CaCO^3$ et 0,010 % $Ca^3P^2O^8$.
(4) Peut être un peu élevé.
(5) Fer total = 0,612 % Fe^2O^3.
(6) » = 0.455 » »
(7) » = 0,485 » »

Une dolomite de la région de Szczakowa, que j'ai analysée en octobre 1885 rsnfermait :

$CaCO^3$	53,700
$MgCO^3$	30,422
Fe^2O^3	2,437
Sable et argile	7,210
Eau	4,992
SO^3, Al^2O^3 non déterminés	1,239
	100,000

On trouvera encore d'autres analyses de dolomite dans la *Chemische Industrie*, **1893**, p. 369.

Quand la proportion de carbonate de magnésie dépasse celle de carbonate de chaux, le minéral prend le nom de magnésite. Closson (Br. anglais 4253, de 1879) voulait employer la dolomite calcinée au lieu de chaux pour décomposer les solutions de sel ammoniac. A ce moment, on s'occupait beaucoup de la fabrication de l'acide chlorhydrique et du chlore à partir du chlorure de magnésium.

Les fours à chaux qui servent à obtenir et la chaux et l'acide carbonique sont décrits dans beaucoup d'ouvrages spéciaux. Nous citerons les brevets suivants qui les concernent.

Thornese Franck, Br. anglais 83, du 2 novembre 1635. Four la fusion et la calcination destiné à réaliser une économie sur le bois ou le charbon.

H.-Sr. Conway, Br. anglais 1310, du 1er janvier 1782. Combinaison d'un four, d'un calcinateur à chaux et d'un générateur de vapeur.

C. Stanhope, Br. anglais 2527, du 20 juillet 1801. Four à chaux fermé.

J. Grellier, Br. anglais 3205, du 13 février 1809. Four à chaux continu.

Nugent Booker, Br. anglais 3234, du 4 mai 1809. Rétrécissement de la partie supérieure du four Grellier-Booker

C. Heathorn, Br. anglais 5034, du 11 novembre 1824. Combinaison de fours à coke et à chaux avec cendrier.

J.-C. Davidson, Br. anglais 13305, du 2 novembre 1850. Installation de grilles spéciales pour le grillage.

J. Lark. Br. anglais 3044, du 23 décembre 1856. Four à chaux avec fût central.

R.-A. Brooman et A.-C. Simoneau. Br. anglais 3121, de 1857. Four à chaux ellipsoïdal.

H. Medlock, Br. anglais 1893, de 1859.

F. Hoffmann et A. Dicht, Br. anglais 2918, de 1859. Four circulaire.

Courtois et de Soulange, Br. anglais 240, de 1861. Sole avec canal de piste vertical.

Courtoise. Br. anglais 2408, de 1861. Four à chaux elliptique et conique.

J. S. Joseph, Br. anglais 371 et 376, de 1862.

Société Coignet et Cie, Br. anglais 807, de 1862. Four à chaux à sole plate.

H. Robinson, Br. anglais 2048, de 1863. Four à troncs d'aérage.

J. Gjer, Br. anglais 3273, de 1863. Four posé sur des colonnes.

F.-M. Gisborne, Br. anglais 1196, de 1864.

F. Hoffmann, Br. anglais 1596, de 1864. Four circulaire ou fours continus en série.

Crampton, Br. anglais 2270, de 1864. Four circulaire.

P.-A. de Béranger, Br. anglais 2179, de 1866. Calcinateur mobile à chaux se mouvant dans un canal en sens inverse du feu.

Possoz, Br. français 107846, de 1875.

Palma, Br. anglais 39, de 1879. Four avec économie de combustible.

Thomas, Br. anglais 131, de 1879. Four pour la calcination de la dolomie pour la fabrication de creusets basiques.

De la Roche, Br. anglais 179, de 1879. Four pour la séparation du carbonate et du phosphate de chaux et la préparation de produits riches en phosphore.

Killick, Br. anglais 379, de 1879.

Smith, Br. anglais 1941, de 1879. Obtention d'un mélange de sulfates de chaux et d'ammoniaque.

Hickmann, Br. anglais 2156, de 1879.

Thomas, Br. anglais 3196, de 1879. Obtention de phosphate de chaux et de sulfate de soude.

Marle, Br. anglais 3232, de 1879.

Thomas, Br. anglais 5302, de 1879. Chauffage des fours à chaux par les gaz incandescents des fours à creusets.

Quistorp, Br. anglais 320, de 1880. Four continu.

Kerpelay, Br. anglais 1018, de 1880. Obtention de chaux dolomiteuse pour matériel basique.

Escherich, Br. anglais 1191, de 1880. Fours à chaux avec chauffage continu au gaz.

Mac Ara, Br. anglais 1317, de 1880. Four à chaux avec wagons transporteurs.

Muller, Br anglais 1335, de 1880. Four à chaux avec chauffage au gaz.

Stone, Br. anglais 2070, de 1880.

Gramp, Br. anglais 2222, de 1880.

Reynes et Cº, Br. anglais 2278, de 1880. Générateur pour fours à chaux.

Sterne, Br. anglais 2787, de 1880. Obtention d'hydrogène pendant la calcination de la chaux.

Montagni, Br. anglais 4333, de 1880.

H. Grouven, D. R. P. 26248, de 1883. Four à enveloppe pour la préparation de chaux, baryte, strontium, magnésie et gaz carbonique.

A. Siegert, D. R. P. 26957, de 1883. Four la fabrication de gaz carbonique.

Jamay, Br. anglais 4415, de 1883. Obtention de gaz carbonique.

E. Solvay, D. R. P. 43901 et Br. anglais 1332, de 1887. Modifications aux fours à chaux. Le fond du four est constitué par une spirale servant à la vidange.

F. Karawalewski et L. du Pasquier, D. R. P. 48293. Modifications aux fours avec chauffage préalable pour la calcination du ciment et de la chaux.

C. Dietsch, Br. anglais 16472, de 1888. Four à chaux à deux étages.

J. Winskill, Br anglais 4286, de 1889. Four à chaux à marche continue consistant en une chambre de combustion et une chambre de charge reliée à la première par un carneau. Dans la seconde, on charge des couches alternées de calcaire et de coke.

G.-E. Carleton, Br. anglais 4325, de 1889. Four à chaux à l'intérieur duquel la combustion se répartit et est totale. Tuyères marchant à l'air comprimé et addition de vapeur au-dessous ou au-dessus de la zone de combustion.

Parmi les fours peu connus, je citerai celui de Dauber (*Technische Revue*, 27, IX, **1896**), qui me semble très bien compris mais sur lequel je n'ai pas de détails. Hulva (*Zeits. angew. Ch.*, **1892**, p. 30) a aussi indiqué un four pour la calcination de la dolomie.

Carl Lœser (*Chem. Ind.*, **1904**, 246) a étudié la cuisson de la chaux et la température nécessaire à cette opération. Le calcaire employé était totalement calciné en un peu plus de 5 heures à 1 000° ; en effet, plusieurs expériences concordantes montrent qu'il suffit de 900-950° pour cuire la chaux. Dans le *Handbuch der Chemischen Technologie*, de Wagner et Fischer, on trouve un tableau des tensions de dissociation de l'acide carbonique pendant la cuisson de la chaux, duquel il résulte que cette cuisson s'opérait à 925°. On y indique aussi qu'on peut cuire la chaux à 790° en opérant dans une atmosphère de vapeur surchauffée et qu'à 1 600°-1 650°, la chaux vive fond en une masse vitreuse. Dans le four de Neumann à chauffage direct au gaz des générateurs, on obtient facilement une température de 1 200°-1 300°. Evidemment, cela permet d'effectuer la cuisson plus rapidement. Mais pour l'industrie de la soude, il faudrait construire ces sortes de fours très hauts pour pouvoir obtenir de l'acide carbonique assez froid.

Le but de la cuisson du calcaire est de chasser totalement l'acide carbonique du carbonate, de façon à obtenir de l'oxyde. En règle générale, ce but n'est atteint qu'imparfaitement ; la chaux vive renferme toujours un peu de carbonate non décomposé. Dans beaucoup d'ouvrages techniques, on trouve des analyses de chaux. Voici quelques-uns de mes résultats.

Les analyses des chaux qui suivent ont été effectuées à l'usine de soude de Szczakowa. Ces chaux avaient l'origine suivante :

	Millersdale 21 juin 1876	Szczakowa 1885			
		18 mai (1)	18 mai (2)	30 mai (2)	9 juin (3)
CaO	86,792	81,409	70,763	70,293	75,641
$CaCO^3$	6,244	4,450	9,071	6,818	13,182
$CaSO^4$ et $CaSO^3$	0,695	—	traces	1,237	2,148
Ca^2SiO^4	2,459	10,293	13,859	12,341	5,303
MgO	0,274	0,698 (4)	1,045	1,060	0,809
Al^2O^3	0,230	0,488	1,330	1,520	0,320
Fe^2O^3	—	1,024	1,230	1,567	0,925
Fe et FeO	0,112	—	—	—	—
S et FeS	0,106	—	—	—	—
Mn^2O^3	0,40 (5)	—	—	0,124	0,124
Sable et argile	1,907	0,640	0,640	1,620	0,440
Eau	0,547	0,156	2,366	3,224	0,840
	99,800	99,158	100,344	99,704	99,732

I. Provenait d'un calcaire dense à cassure conchoïde. Elle était difficile à éteindre.

	I 2 août 1887	II 3 août 1886	III 1 juin 1887
CaO	81,189	86,161	84,088
$CaCO^3$	3,820	5,177	10,197
$CaSO^4$ et $CaSO^3$	2,992	3,350	0,327
Ca^2SiO^4	9,116	2,494	1,548
MgO	0,520	0,577	0,292
Al^2O^3	1,000	0,900	0,460
Fe^2O^3	0,526	0,219	0,305
FeO	0,064	0,129	0,044
FeS	0,004	0,062	0,007
Mn^2O^3	0.124	0,093	0,230
Sable et argile	0,490	0,190	1 030
Eau	0,477	0,454 (6)	1,045
	100,322	100,106	99,973

(1) Chaux des fours de la fabrique de soude ; peu colorée, s'éteignant facilement.
(2 et 3) Difficile à éteindre, provenant de C. D. Hetcher. — (4) Probablement trop faible.
(5) Teneur en manganèse non totalement déterminée. — (6) Trop fort.

II. Provenait d'un calcaire cristallin, gris, terreux. Avait été cuite dans des fours de modèle récent à chauffage par le gaz. S'éteignait facilement en donnant une poudre blanche.

III. Echantillon moyen de cinq jours. Provenait du calcaire à fossiles de Krzesgowice. Cuite dans les nouveaux fours. L'emploi de cette chaux a amélioré la qualité de la soude caustique.

Quand on cuit le calcaire en le mélangeant avec du coke, la chaux renferme moins de sulfate mais plus de silicate, qui provient des cendres, du coke. En employant, au contraire, le gaz des gazogènes à houille, la proportion de soufre augmente et celle de silicate diminue. De la chaux préparée à Szczakowa à partir du même calcaire renfermait, cuite aux fours anciens avec lits de coke, 0,49 % $CaSO^4$, aux fours nouveaux à gaz 2,18 % $CaSO^4$.

2. *Gaz des fours à chaux.* — Il est très important, pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque, d'obtenir des gaz concentrés en acide carbonique ; mais il y a aussi d'autres conditions à remplir. Pour obtenir un gaz exempt le plus possible de produits empyreumatiques, il ne faut cuire la chaux qu'avec du coke, sans addition de houille. Et même alors le gaz renferme de petites quantités d'hydrocarbures odorants et de vapeurs de goudron ; ces hydrocarbures traversent en partie sans être absorbés les appareils et on perçoit encore leur odeur particulière à la sortie. Cette odeur rappelle, mais à un degré très faible, celle de la naphtaline, du phénol et de la triméthylamine ; elle n'est pas désagréable au début, mais qui, si on respire longtemps ces gaz, finit par prendre à la gorge. Une autre partie de ces vapeurs de goudron est aussi retenue dans les tours de carbonatation et se rassemble dans les cylindres supérieurs, en une boue épaisse et grise qui, mélangée d'argile flotte en mousse à la surface du liquide. Une autre partie encore passe en solution dans les liquides ammoniacaux des cylindres supérieurs et persiste dans les eaux-mères du bicarbonate en lui communiquant l'odeur dont nous avons parlé. Il n'y en a qu'une très faible proportion qui adhère aux cristaux de bicarbonate en lui donnant également, mais très faiblement, la même odeur.

Pour préparer 100 kilogrammes de chaux vive, on dépense ordinairement 30 à 33 kilogrammes de coke. Il faut admettre que la chaux vive renferme en moyenne 85 % CaO, le solde étant constitué par du carbonate et des impuretés. Quant au coke, il contient 80 % C. On dépense donc 24-26,4 soit, en moyenne, 25 kilogrammes de carbone pour 85 kilogrammes CaO. Complètement brûlée, cette quantité de carbone dégage 91,65 kil., soit 46,76 m³. de gaz carboniqueD'autre part, un volume d'oxygène donne un volume d'acide carbonique. Mais pour obtenir une combustion complète, il faut qu'il y ait un petit excès d'oxygène. Nous admettrons donc une consommation de 50 mètres cubes d'oxygène équivalant à 240 mètres cubes d'air. La combustion du coke donnera donc le mélange suivant :

CO^2	46 mètres cubes	soit	19 vol. %
O^2	5 »	»	2 » »
Az^2	190 »	»	79 » »

D'autre part, les 85 kilogrammes de chaux vive ont dégagé 66,78 kil. CO^2, soit 34 mètres cubes. On aura donc au total :

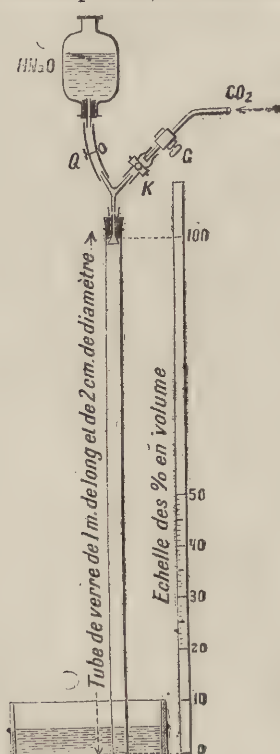
CO^2 provenant de la combustion	46 mètres cubes	soit	16,8	29,2 vol. %
CO^2 » de la chaux	34 »	»	12,4	
O^2 »	4 »	»	1,5	» »
Az^2	190 »	»	69,3	» »

C'est la composition des gaz des fours à chaux qui correspond à la pratique. Quand la marche des fours est très chaude, ce qui provoque un départ plus considérable de l'acide carbonique du calcaire et pour une dépense de coke moindre, la teneur du gaz en CO^2 peut dépasser 30 %. Mais on ne doit que rarement ou même jamais dépasser 32 %. (Dans le système Mallet Boulovard où la calcination du bicarbonate s'effectue en cornues fermées, on peut cependant élever encore notablement la teneur en CO^2 des gaz en leur ajoutant l'acide carbonique qui se dégage de ces cornues.) Dans les usines Solvay, on admet que, pour une bonne marche, il faut 28-30 % CO^2, pour une marche moyenne, 26-28 % et que la marche est mauvaise avec 24-26 % CO^2. En tous cas, on force toujours de 1-3 % la teneur des gaz des fours en y ajoutant l'acide carbonique du grillage. L'acide carbonique qui pénètre dans les tours de carbonatation est dosé toutes les heures au moyen de l'appareil simple représenté dans la figure.

De chaque canalisation aboutissant aux tours, on dérive un tube gros comme le doigt, aboutissant à une place convenable et fermé alors par un robinet de verre G. Si ce robinet fermait mal, on le doublerait par une pince K. Un élément Solvay comprenant 5 tours, on a donc 5 tubes analogues côte à côte. On réunit ces tubes à 5 tubes verticaux tels que celui représenté par la figure Le récipient inférieur et le récipient supérieur renferment une solution de soude ou de potasse. Une échelle de division accessoire permet de diviser le tube en 100 parties égales. Quand on veut faire une analyse du gaz, on ouvre la pince K et le robinet G. et on laisse passer le courant gazeux dans le tube jusqu'à ce qu'on soit sûr qu'il est rempli du gaz à analyser. On ferme alors le robinet, l'absorption commençant aussitôt par la partie inférieure, la pression diminue dans le tube ; on ouvre alors avec précaution le robinet Q et on laisse couler ainsi de la lessive alcaline contre les parois du tube. L'absorption de l'acide carbonique est ainsi très rapide et le liquide s'élève dans le tube d'une quantité correspondante. Au bout de peu de temps, on peut alors lire, au moyen de l'échelle, la teneur en CO^2. Il est évident que les mesures sont entachées d'une erreur variable, la pression à laquelle le gaz est soumis variant avec la teneur en CO^2. Mais cette teneur varie peu (25-30 %), on peut donc admettre que l'erreur est constante. On peut aussi effectuer deux séries simultanées d'expériences, l'une avec cet appareil, l'autre avec la burette de Bunte et graduer la règle de façon qu'on y lise directement la teneur vraie en acide carbonique.

Cet appareil très simple permet de faire effectuer les analyses horaires par le surveillant de service ou par un ouvrier. Ces observations sont consignées sur un tableau établi de telle sorte qu'on puisse,

d'un coup d'œil, se rendre compte de la proportion d'acide carbonique pendant les dernières 12 heures pour les quatre tours (une tour étant constamment hors circuit). Les observations sont ensuite reportée sur un livre *ad hoc*. Si une tour a reçu pendant plusieurs heures un gaz trop faible, par exemple de 24-26 %, on peut être sûr que la qualité du bicarbonate de soude de cette tour est mauvaise et qu'il faut la recueillir sur un filtre à part. Outre ces analyses, il est évident que le chimiste de fabrication doit effectuer un contrôle fréquent et cela à l'aide de la burette de Bunte.



Pour l'analyse complète du gaz, on absorbe d'abord l'acide carbonique par une solution de soude, puis l'oxygène par l'acide pyrogallique, enfin l'oxyde de carbone par une solution de chlorure cuivreux ; celle-ci doit être épaisse, brun noirâtre et conservée à l'abri de l'air. On la prépare en évaporant une solution de chlorure cuivrique avec du cuivre métallique jusqu'à ce qu'elle soit transformée en chlorure cuivreux aussi concentré que possible. Le résidu gazeux restant dans la burette après absorption de l'oxyde de carbone est de l'azote. C'est en opérant ainsi que nous avons effectué, à l'usine Szczakowa, les analyses suivantes :

Szczakowa, 5 février 1885. — Four a chaux n° 1

CO^2	27,6	12,3	combustion
		15,3	calcaire
O^2	1,8		
CO	6,0		
Az^2	64,6 équivalant à 17,1 vol. O^2		

Le calcul de l'acide carbonique se fait de la façon suivante. On admet que l'air renferme 20,9 % O^2 et 79,1 % Az^2. Le rapport $Az^2 : O^3 =$ 3,785 : 1. Les 64,6 vol. d'azote correspondaient donc originellement à 17,1 vol. d'oxygène. Or, il faut 1 volume O^2 pour faire 1 volume CO^2 et 1 volume O^2 pour faire 2 volumes CO. Les 17,1 vol. d'oxygène ont donc fourni : 1,8 vol. O^2 (libre) + 3,0 vol. O^2 (CO) et la différence, soit 12,3 vol. a été employée par combustion, à donner 12,3 vol. CO^2. La valeur 27,6 — 12,3 = 15,3 représente l'acide carbonique du calcaire.

Cette analyse indiquait un excès considérable d'oxyde de carbone, on dut donc diminuer la proportion de coke.

Szczakowa, 16 février 1885. — Four a chaux n° 2

	10 minutes après la charge			20 minutes après la charge
CO^2.	29,2	16,3. .	combustion	28,8
		12,4. .	calcaire	
O^2	0,8			3,0
CO	1,8			
Az^2.	68,2 équivalant à 18,0 vol. O^2			

Il semble qu'on ait perdu un peu d'acide carbonique pendant l'analyse, néanmoins on augmente la proportion de coke.

Szczakowa, 6 novembre 1885. — Nouveau compresseur a air horizontal

CO^2.	22,4	11,1	combustion
		11,3	calcaire
O^2	5,6		
CO	3,0		
Az^2.	69,0 équivalant à 18,2 vol. O^2		

Cette machine augmente trop le débit d'air et l'acide carbonique est ainsi trop dilué. On la supprima donc et on la remplaça par une pompe plus petite ; on revient alors à des chiffres normaux.

Szczakowa, 18 janvier 1887

CO^2.	30,2	13,4	combustion
		16,8	calcaire
O^2	2,8		
CO	2,0		
Az^2.	65,0 équivalant à 17,2 vol. O^2		

C'est alors un gaz normal, très convenable pour la fabrication.

SZCZAKOWA, 1[er] février 1887. — MOYENNE DE 3 HEURES. — GAZ RECUEILLI SUR L'HUILE AVEC UNE TROMPE A EAU

CO^2	24,2	14,9	combustion
		9,3	calcaire
O^2	3,0		
CO	1,7		
Az^2	71,1 équivalant à 18,8 vol. O^2		

On n'a pas établi s'il y avait eu une perte en CO^2 pendant le transvasage du gaz sur l'huile.

Le chimiste de fabrication n'a à effectuer des analyses de ce genre que lorsqu'il s'agit d'établir la cause d'une irrégularité quelconque ou d'un trouble dans la marche. Je ne veux donc baser aucune règle sur ces analyses, mais seulement fournir des données pratiques. En présence de la rareté de ces données, il est devenu courant depuis Schlœsing, quand on étudie la technique de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, de décrire les faits théoriquement, comme ils pourraient être. Les fabricants se taisant, cela n'a servi qu'à augmenter l'épaisseur du voile qui couvre cette industrie Quand, il y a quelques années, j'ai publié quelques chiffres sur les eaux résiduaires de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, MM. Lunge et Schreib ont jeté les hauts cris : Mes données contredisaient la théorie et ne méritaient pas créance ! J'ai tout simplement donné des chiffres de marche d'usine, même s'il y en avait qui fussent mauvais. Pour les rendre plus compréhensibles, il aurait fallu que je donne beaucoup d'explications ; mais cela aurait nécessité un long mémoire. J'ai donc dû laisser passer ces attaques, quand leurs auteurs ne connaissaient rien des conditions des usines qui m'avaient fourni mes chiffres. La fabrication de la soude à l'ammoniaque donne malheureusement encore souvent de mauvais résultats quand on les compare à l'optimum théorique. Dans la guerre, il y a des victoires et des défaites et les secondes sont souvent plus instructives que les premières.

A la grande usine de Brunner-Mond et C°, nous trouvons les teneurs suivantes en CO^2.

16 novembre 1875	30-32 % CO^2
24 juillet 1880	26-28 » CO^2 pour un four
24 juillet 1880	26-29 » CO^2 pour un autre four

Quand on installe de nouveaux compresseurs trop puissants sur les fours à chaux, il faut ralentir la marche des machines et diminuer la fabrication de soude, ou construire des fours plus grands. Les bonnes conditions sont déterminées grâce à l'analyse des gaz. Les gaz des fours à chaux, outre leurs composants ordinaires peuvent renfermer des hydrocarbures et de l'acide sulfureux. C'est ainsi qu'on trouva, le 27 février 1885, à Szczakowa, sur un échantillon 1,58 gr. SO^2 par mètre cube et sur un autre 1,07 gr. SO^2 par mètre cube.

On a souvent essayé de cuire la chaux par d'autres procédés que la méthode ordinaire, soit dans des des cornues, soit dans un courant d'air ou de vapeur surchauffés, pour obtenir un gaz plus riche en acide carbonique.

Cordier, Br. français 26162, 1856, puis Mathieu (Br. français 36101, 1858) veulent cuire la chaux dans un courant de vapeur. Citons encore :

Favet, Br. français 36678, 1858. Cuisson de la chaux.

J. Dauglish, Br. anglais 126, 1859. Cuisson de la chaux dans des cornues de fer avec ou sans admission de vapeur d'eau ou sous pression réduite avec ou sans vapeur.

Blair, Br. anglais 137, 1860 Cuisson de la chaux dans des cornues avec admission de vapeur surchauffée.

Dusterwald, Br. français 60459, 1863. Décomposition des carbonates sous pression par un acide minéral.

J.-R. Swann, Br. anglais 1317, 1866. Cuisson de la chaux par l'air chaud.

H. Grouven, Br. français 157071, 1883. Préparation de gaz carbonique pur à partir des carbonates.

Ernest Solvay a aussi recommandé, dans ses brevets, la cuisson de la chaux dans des cornues avec admission de vapeur d'eau. Michaelis, ingénieur à Berlin, a voulu reprendre, sans succès, ce procédé dans une fabrique de Stralan, en faisant intervenir une pompe aspiratrice puissante !

On a proposé plusieurs procédés pour la préparation de l'acide carbonique pur.

G.-H. Ozouf, Br. français, du 28 janvier 1863. Absorption des gaz des fours à chaux par du carbonate de soude et décomposition subséquente par la chaleur du bicarbonate formé.

A.-P. Priser, Br. anglais 3102, 1864. Purifie et concentre l'acide carbonique en le dissolvant sous pression dans l'eau. En faisant tomber la pression éventuellement en faisant le vide, on récupère de l'acide carbonique pur.

Société générale de métallurgie Pousard, Br. français 100724, 1873. Préparation de gaz à partir de la houille et combustion de ce gaz à haute température.

H. Herberts, D. R. P. 32641, 1884. Système de cinq chaudrons superposés dans lesquels on décompose le bicarbonate par la chaleur.

Mossmann et Mayelston, Br. anglais 4321, 1884. Obtention d'acide carbonique pour la fabrication de bicarbonates et de sesquicarbonates.

H.-P. Fasbender, D. R. P. 36902, 1885. Appareil pour l'obtention d'acide carbonique pur à partir des gaz des fours à chaux.

E. Luhmann, D. R. P. 62268, 1891. Procédé décrit par Lunge dans sa *Soda-Industrie*, III, p. 48.

Behnke et Stahmer, D. R. P. 76130, 1892. Appareil pour l'obtention d'acide carbonique pur à partir des gaz des fours.

H. Kropff, D.P.A., 4 février 1893. Obtention de gaz carbonique à partir des solutions de bicarbonates.

A van Berkel et R. Fliess, D. P. A., 2 août 1893. Appareil pour la préparation de gaz carbonique exempt d'air par grillage des carbonates naturels.

Lane et Pullmann, D. P. A., 4 novembre 1893. Appareil et procédé pour la fabrication continue de l'acide carbonique.

E. Windhausen, D. P. A., 26 janvier 1894. Procédé pour l'utilisation à la production de travail de l'énergie des mélanges de gaz carbonique et de vapeur qui se forme dans les fours d'Ozouff pour la préparation de CO^2.

W. Raydt, D. R. P. 91169, 1895. Absorption de gaz carbonique par les carbonates solides et élimination subséquente du gaz pur.

Treitel et Alius, D, R. P. 91102, 1895. Modification du procédé Ozouff.

W. Raydt, D. R. P. 101390. Modification du procédé Ozouff en vue d'obtenir un degré de pureté plus élevé de l'acide carbonique.

Granaug a indiqué un procédé et un appareil pour récupérer l'acide carbonique provenant de la fermentation alcoolique. Max Banberger a trouvé que le gaz préparé par ce procédé renfermait 99,6 % CO^2 et 0,4 % d'air.

E. Luhmann et Schutz, D. R. P. 138386, 1901. Procédé et règles pour la fabrication continue de l'acide carbonique à partir des carbonates alcalino-terreux. Le chauffage se fait dans une cornue avec admission d'un mélange surchauffé d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

A. Brand et C°, D. R. P. 153255, 1902. Absorption de l'acide carbonique des gaz des foyers par des solutions de carbonates alcalins et récupération snbséquente à l'état de pureté.

Nous signalerons enfin que R. Schaller (*Zeits. ang. Ch.*, **1899**, 878) a décrit un appareil pour le dosage exact et rapide du gaz carbonique ; mais cet appareil ne paraît pas approprié à l'industrie de la soude à l'ammoniaque. La *Technische Rundschau*, supplément du *Berliner Tageblatt*, du 14 juin **1905**, renferme une étude sur la cuisson de la chaux. Mais elle ne présente qu'une valeur de comparaison pour les fabriques de soude à l'ammoniaque.

3. *Utilisation de l'acide carbonique.* — L'acide carbonique des gaz qui pénètrent dans les appareils de carbonatation n'est jamais totalement absorbé ; le volume des gaz évacués est, d'autre part, naturellement plus faible que celui des gaz entrants, du fait de l'absorption de l'acide carbonique. Supposons que les gaz renferment V volume % CO^2 à l'entrée et v volume % CO^2 à la sortie. Soit x le volume d'acide carbonique non absorbé, on établit facilement que

$$x = \frac{100 - V}{100 - v} \cdot v$$

Quant au volume résiduel total, il est, pour 100 volumes de gaz initial de

$$\frac{100\,(100 - V)}{100 - v}$$

et la quantité d'acide carbonique absorbé, pour 100 volumes de gaz initial

$$V - x = \frac{600\,(V - v)}{100 - v}$$

d'où l'on déduit l'utilisation en pour cent de l'acide carbonique initial égale à

$$\frac{100 \times 100\,(V - v)}{(100 - v)\,V}$$

Souvent on déduit, à tort, cette utilisation de la formule

$$\frac{100\,(V - v)}{V}$$

Sans tenir compte que v se rapporte à un volume plus petit que V. Cette dernière formule ne serait exacte que si l'absorption était nulle, sans cela, il faut la multiplier par le facteur $\frac{100}{100 - V}$ d'autant plus différent de 1 que l'absorption a été plus forte.

La teneur des gaz finaux en acide carbonique présente, d'une usine à l'autre, des variations causées par les différences d'appareils et de mode de fabrication. En général, il faut admettre que le gaz final renferme d'autant plus d'acide carbonique que le gaz initial était plus dilué. Mais, même avec des appareils identiques, l'absorption n'est pas la même si l'on ajoute ou non du sel aux carbonateurs.

En ajoutant du sel dans les tours, on obtient un meilleur rendement en bicarbonate — toutefois aux dépens de la qualité et de l'économie en sel — et aussi une très bonne utilisation de l'acide carbonique. Un échantillon des gaz finaux qui se dégageaient du laveur de la tour dans l'atmosphère renfermait le 20 février 1885, à Szczakowa, 3,8 vol. % CO^2. Le gaz initial renfermant 28 % CO^2, l'utilisation était de 89,8 % (avec la formule inexacte, on trouverait 86,4 %). 100 volumes de gaz initial étaient réduits, à la sortie, à 74,8 vol.

Suivant des renseignements de 1880 et 1881 sur les usines Brunner, Mond et C°, de Northwich et Sandbach, les gaz sortant des carbonateurs Solvay renfermaient de 1 à 3 volumes % de CO^2 au maximum ; la teneur initiale étant de 28-31 % CO^2. L'utilisation était de 92-97 % ; on opérait avec addition de sels dans les tours.

Si l'on n'ajoute pas de sel, on dépense moins de ce produit, on obtient un bicarbonate plus pur, mais, toutes choses égales d'ailleurs, la production journalière de l'appareil est plus faible et l'utilisation de l'acide carbonique moins bonne. Le 6 novembre 1885, à Szczakowa, on recueillit 11 litres des gaz finaux

sur de l'acide sulfurique dilué pour absorber un peu d'ammoniac entraîné. Ce gaz présentait la composition suivante :

CO^2	10,6 vol. °/₀
O^2	6,4 » »
CO^2	2,6 » »
Az^2	80,4 » »

La teneur du gaz des fours en acide carbonique n'étant, par suite du débit trop fort du compresseur que de 26 °/₀ CO^2, l'utilisation est de 66,3 °/₀ seulement. Pour 100 volumes de gaz initial, il sortait 82.8 vol. de gaz final. L'analyse des gaz résiduaires peut servir à déterminer la composition des gaz initiaux. Ainsi dans le cas que nous venons de citer, il suffit de ramener tous les chiffres au volume réduit de 82,8.

CO^2		
O^2.	10,6	8,78
CO.	6,4	5.30
Az^2	2,6	2,15
	80.4	66,57
	100,0	82,8

Ajoutant à l'acide carbonique le volume utilisé, on trouve

CO^2	26,0	17,2 absorbé / 8,8 perdu
O^2	2,1	
Az^2	66,6	

Si donc on connaît V et *v*, il suffit de faire une seule analyse complète, à l'entrée ou à la sortie.

En général, quand on travaille sans addition de sel, il faut admettre une teneur des gaz finaux de 10-12 °/₀ CO^2 et une utilisation de 60-70 °/₀. On peut naturellement améliorer ce dernier chiffre en construisant des tours plus hautes. Mais la différence typique entre les deux modes de travail avec ou sans addition de sel, subsiste. J'ai déjà publié une étude spéciale sur ce point (*Zeit. f. angew. Ch.*, **1897**, 688).

4. *Dépense en acide carbonique.* — Le carbonate de soude est fabriqué à partir du bicarbonate intermédiaire. Pour 1 000 kilogrammes de carbonate de soude, il faut, théoriquement, 422 mètres cubes d'acide carbonique à 0° et sous 760 millimètres. En effet, 106 kilogrammes Na^2CO^3 renferment 44 kilogrammes CO^2, pour faire du bicarbonate, il faut encore 44 kilogrammes CO^2 soit au total 88 kilogrammes.

Pour 1 000 kilogrammes Na^2CO^3, il faudra donc 830 kilogrammes CO^2 ou 422 mètres cubes. Le gaz des fours étant à 28-30 volumes °/₀ CO^2, il en faudra 2 000 mètres cubes *par tonne de carbonate de soude.*

Ernest Solvay désigne sous le nom d'élément le plus petit complexe de toutes les installations nécessaires à la fabrication. Un élément comprend 5 tours de carbonatation dont une toujours hors circuit et à la vapeur. Avant que, de 1885-1890, on fit certaines modifications, chaque tour fournissait, en chiffres ronds, 5 000 kilogrammes de carbonate de soude, soit 20 000 kilogrammes par élément.

Pour la production journalière de 20 tonnes de soude d'un élément, on devrait, théoriquement, mettre en mouvement 40 000 mètres cubes de gaz des fours.

La modification régulière du parcours du circuit gazeux pour mettre hors circuit une tour nécessite toujours un certain temps pendant lequel on ne peut laisser arrêter les grandes machines soufflantes, elles dégagent donc l'acide carbonique dans l'atmosphère. Il y a donc là une perte en acide carbonique, inévitable quand on marche avec un seul élément. De la sorte, au lieu de 40 000 mètres cubes de gaz, il faudra en pomper 50 000 mètres cubes. Mais quand on utilise simultanément plusieurs éléments, on peut éviter cette perte et d'autres encore. C'est ce qui explique la supériorité des grandes usines (Varangeville, Northwich, Bernburg, Syracuse) sur les petites.

Dans les calculs suivants, nous ne tiendrons pas compte de cette perte mécanique. Dans les usines marchant avec un seul élément, elle représente 1/5 du total du débit gazeux, elle disparaît quand il y a deux ou plusieurs éléments. Notre calcul ne porte donc que sur 40 000 mètres cubes théoriques pour 20 tonnes de soude.

Sur le total d'acide carbonique entrant en fabrication, nous avons vu qu'il n'est absorbé en moyenne que 75 °/₀ ; la moitié de cette quantité sort de l'usine sous forme de carbonate de soude calciné, l'autre moitié décrit un cycle ininterrompu de l'état gazeux à l'état de bicarbonate d'où elle est chassée à l'état gazeux par calcination. On aura donc :

CO^2 en bicarbonate	37,5 vol.
CO^2 en carbonate	37,5 »
CO^2 en pertes.	25,0 »
CO^2 entrés en fabrication	100,0 vol.

Il est clair que l'on n'a à fabriquer au moyen des fours à chaux que les quantités d'acide carbonique fixées à l'état de carbonate ou non absorbées, la quantité fixée à l'état de bicarbonate circule constamment tant que la fabrication reste constante. La perte concerne également le gaz des calcinateurs et celui des fours à chaux, mais ce sont les fours à chaux qui doivent compenser toute la quantité non absorbée. On couvrira donc la consommation en acide carbonique pour 37,5 °/₀ par le gaz des calcinateurs et pour 62,5 °/₀ par le gaz des fours à chaux.

Mais l'utilisation de l'acide carbonique est différente suivant que l'on ajoute ou non du sel dans les tours, variant de 90 °/₀ dans le premier cas à 66 2/3 °/₀ dans le second. On aura donc :

	Avec addition de sel	Sans addition de sel
CO^2 dans le bicarbonate	45 °/₀	33 1/3 °/₀
CO^2 dans le carbonate	45 »	33 1/3 »
CO^2 perdu	10 »	33 1/3 »

Et la répartition suivante de la production en gaz carbonique.

	Avec addition de sel	Sans addition de sel
CO^2 des calcinateurs	45 °/₀	33 1/3 °/₀
CO^2 des fours à chaux	55 »	66 2/3 »

En moyenne, on peut admettre que l'acide carbonique est fourni dans la proportion de 40 °/₀ par les calcinateurs sous forme d'un gaz à 35-40 °/₀ CO^2 et de 60 °/₀ par les fours à chaux sous forme d'un gaz à 28-30 °/₀ CO^2.

Dans les autres procédés de fabrication de soude à l'ammoniaque, notamment dans celui de Mallet-Boulouvard, les conditions sont différentes.

II

1. *Sel gemme.* — Le sel gemme et le sel marin peuvent être considérés comme matières premières de la fabrication de la soude à l'ammoniaque puisqu'ils servent à la préparation des saumures. La fabrication des saumures s'effectue : A. *a*) Par l'afflux des eaux naturelles dans tous les endroits où l'on peut extraire directement la saumure de la terre ; *b*) en envoyant de l'eau dans les salines et en en extrayant ensuite une saumure concentrée, comme cela se fait, par exemple, à Northwich. B En dissolvant, dans des appareils spéciaux, le sel gemme ou marin, comme cela a lieu à Szczakowa, Lille, Sorgues, etc...

On a publié beaucoup d'analyses de sel gemme ; les plus anciennes sont reproduites dans la *Chimie industrielle*, de Wagner et Gauthier, et dans l'*Industrie de la soude*, de Lunge et Naville ; d'autres se trouvent dans le *Handbuch der chemischen Technologie*, de Dammer.

Le sel gemme gris employé exclusivement à la Madeleine, près Lille, et provenant de Dombasle-Varangéville, près Nancy, a donné les résultats suivants à MM. Huet et Etzweiler :

16 avril 1879	16 avril 1879	11 mars 1882	12 août 1882
NaCl (et KCl)	91,48	90,18	96,42
$CaCl^2$	1,82	—	0,39
$CaSO^4$	3,25	1,82	1,55
Na^2SO^4		1,77	—
$MgCl^2$	—	0,98	—
Al^2O^3	0,42	1,20	0,16
Fe^2O^3	traces	traces	traces
Sable et argile	2,10	2,40	1,15
Eau	1,14	1,40	0,48
	100,21	99,75	100,15

E. Meisgl, de la station d'essais de Vienne, a trouvé la composition suivante pour les sels gemmes de Inowrazlaw (Hohensalza) et de Wieliczka, en 1886.

	Inowrazlaw	Wieliczka
NaCl	97,01	88,05
KCl	1,61	1,88
CaO	0,25	0,72
SO^3	0,28	0,98
Insoluble	1,49	7,01
Eau	0,03	0,64
	100,67	99,28

Mes propres analyses du sel gemme de Inowrazlaw et d'un échantillon du sel vert de Wieliczka ont donné les résultats suivants, en janvier 1887.

	Inowrazlaw	Wieliczka
NaCl	96,376	92,173
$MgCl^2$	0,113	0,192
$CaCl^2$	—	0,064
$CaSO^4$	0,571	0,467
$MgSO^4$	0,073	—
Substances organiques insolubles	—	0,590
Sable et argile	1,640	5,550
Eau	1,227	1,054
	100,000	100,000

Deux échantillons, portant chacun sur les entrées de tout un mois, du sel vert ordinaire de Wieliczka, m'ont donné les résultats suivants ; malheureusement, pendant leur passage aux moulins, ils

ont été contaminés par un peu de carbonate de soude, de sorte qu'à la dissolution une partie du sulfate de chaux soluble se précipitait à l'état de carbonate de calcium.

	Février 1887	Juin 1887
KCl et NaCl	91,987	91,731
$CaSO^4$	0,245	0,082
$MgSO^4$	0,108	0,076
Na^2SO^4	0,786	1,161
Na^2CO^3	0,040	1,105
Substances organiques	traces	—
Sable et argile	5,500	4,875
Eau	1,274	0,970

Les résultats suivants sont exempts de cette cause d'erreur :

	Sel vert 17 mars 1885	Sel de Szybik 2 mars 1885
NaCl (et KCl)	92,017	97,901
$CaSO^4$	0,030	1,010
$MgSO^4$	0,030	0,052
Na^2SO^4	0,059	0,039
$CaCO^3$	1,352	0,239 = 0,324 $CaSO^4$
$MgCO^3$	0,039 (insoluble)	0,040
Al^2O^3	0,073 (insoluble)	0,027
Fe^2O^3	0,332 (insoluble)	0,021
Substances organiques	0,346 (insoluble)	0,048
Sable et argile	2,839 (insoluble)	0,320
Eau	1,068	0,231
	99,861	99,928
Résidu insoluble calciné	4,974	0,719

Le sel vert ordinaire de Wieliczka sentait toujours nettement le pétrole impur. Le sel de Szybik était beaucoup plus pur.

La composition des gaz inclus dans les gisements de sel gemme de Stassfurt a été indiquée par moi, d'après Porel, dans la *Technologie* de Dammer (t. I, p. 220). Bedson et Shaw (*Chem. Ind.*, **1896**, 59) ont trouvé 1,24 vol. °/₀ dans le gaz qui se dégage des saumures des salines de Middlesborough.

En 1896, on découvrit près de Rheinberg un banc de sel de 130 mètres environ d'épaisseur sur 10 kilomètres de long et 7 kilomètres de large. Dobriner a effectué, au laboratoire de l'usine Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld, diverses analyses d'échantillons prélevés dans ce banc en 1898.

	Sel de Rheimberg — profondeur — couche supérieure	506,7 mètres	547 mètres	583 mètres	663 mètres	Sel de Deverkusen pour comparaison
NaCl, calculé	99,9672	99,5508	99,6778	98,5649	98,9309	97,3378
$CaCl^2$	—	—	—	0,0162	—	0,0150
$MgCl^2$	—	—	—	0,1669	0,0726	0,0213
$CaSO^4$	—	0,1967	0,1651	0,7961	0,7040	0,7383
$MgSO^4$	—	0,0789	0,0638	—	0,0217	—
Na^2SO^4	—	0,0168	0,0117	—	—	—
Insoluble	0,0028	0,0068	0,0316	0,0168	0,0208	1,3667
Eau	0,0300	0,1500	0,0500	0,4400	0,2500	0,5200
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
NaCl déduit de la teneur en Cl.	99,97	99,55	99,68	98,78	99,02	97,38

L'extrémité nord de la région du Rhin paraît donc devoir devenir un centre d'industrie, d'autant plus que les houillières de la Ruhr s'étendent jusque-là.

Le sel marin, qui a la même origine que le sel gemme, présente aussi les mêmes composants, mais la teneur en eau est plus élevée. On trouvera des données plus intéressantes dans la *Technologie* de Dammer (t. I, p. 217). Schneider (*Forts. der Chem.*, **1884**, 2021) donne deux analyses de sels marins très purs d'Angleterre et d'Istrie. Lunge en indique d'autres dans sa *Sodaindustrie* (t II, p. 7). Nous indiquons ci-dessous quelques analyses de sel marin des salines de l'embouchure du Rhône, employé à la fabrique de soude à l'ammoniaque de Sorgues, près d'Avignon (système Mallet-Boulouvard). Ces analyses ont été effectuées par M. Thiebaudier, chimiste de l'usine.

Un produit en petits grains, sel marin de Rassuen, qui était peu recherché, parce qu'il donnait lieu

à des inconvénients dans la marche des appareils de dissolution et laissait beaucoup de résidu (pied de sel) renfermait :

	3 avril 1882	7 décembre 1882
NaCl	92,15	93,00
$MgCl^2$	0,71	0,76
$MgSO^4$	0,83	0,52
$CaSO^4$	1,11	1,21
Insoluble	0,19	0,11
Eau	4,91	4,10
	99,90	99,70

Le sel marin d'Aigues-Mortes, en grains plus gros atteignant 1-10 centimètres cubes sur 2 centimètres de long, était beaucoup meilleur et contenait :

	1er mai 1882	1er mai 1882	7 décembre 1882
NaCl	92,00	92,64	94,35
$MgCl^2$	0,28	0,33	0,45
$MgSO^4$	0,37	0,28	0,21
$CaSO^4$	0,99	0,97	1,04
Insoluble	—	—	0,12
Eau	4,70	4,70	3,90
	98,44	98,92	100,07

III

1. *Saumures brutes* (Salzsole, en allemand ; Brine ou salt brine, en anglais). — Pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque, on emploie le sel presqu'exclusivement à l'état de saumures ; on n'emploie du sel solide, mais alors à un assez haut degré de pureté, que pour l'addition aux appareils de carbonatation. Ces saumures proviennent soit de la dissolution, à l'usine, du sel, soit directement des salines. Naturellement, la saumure renferme toujours tous les éléments du sel d'où elle provient. Pour comparer les compositions des saumures, il suffit donc de comparer les analyses des sels.

On a publié nombre d'analyses de saumures naturelles ; mais celles qui nous intéressent sont uniquement celles employées pour la fabrication de la soude.

Des 22 analyses publiées par H. Schreib dans son traité de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, il n'y a guère que celles de Halle, Dieuze et Middlesborough qui puissent remplir cette condition.

A Northwich, à Sandbach, et probablement aussi à Varangeville, on traite des saumures concentrées ; celles de Heilbronn (1880-1881) ne l'étaient pas tout à fait. Quand on fabrique les saumures à l'usine même, on s'attache à les préparer aussi concentrées que possible.

Les saumures artificielles ou naturelles renfermant beaucoup de corps étrangers en plus du chlorure de potassium, et en particulier des sels de magnésie et de chaux, il faut les purifier avant de les employer. A Szczakowa, le 4 novembre 1885, la saumure brute avait la composition suivante :

Densité à 31° = 23°,5 Bé = 39° Twaddel = 1,195

1 litre renferme	302,740 gr. NaCl (soit 25,3 %)	
» » »	2,141 » $CaSO^4$	= 1,454 gr. SO^3
» » »	0,283 » $MgSO^4$	
» » »	0,0165 » Fe	
» » »	Traces de sable et argile	
» » »	889,8195 » d'eau (par différence)	

La solution renfermait donc 0,6296 gr. Ca et 0,0566 gr. Mg, soit un rapport Ca : Mg = 11, 1 : 1.

Solvay, dans ses brevets, indique un procédé de purification : On ajoute de la chaux pour précipiter la magnésie, et il passe en solution une quantité de chaux équivalente. On traite ensuite la saumure par du carbonate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. Mais cette méthode est très onéreuse. Actuellement, on purifie les saumures en une seule opération en leur ajoutant à chaud du carbonate de soude avec un peu de carbonate d'ammoniaque. On emploie pour cela le carbonate de soude sale retiré des moulins et des ateliers de calcination et d'emballage et l'ammoniaque très faible des derniers absorbeurs.

On laisse la saumure se refroidir et se clarifier un peu, puis on la passe au filtre-presse dont la tâche est pénible. La partie insoluble est, en effet, une masse grise, épaisse, ressemblant presque à des mucosités, constituée surtout par de l'argile et qu'il est très difficile au liquide de traverser. En janvier 1886, nous avons trouvé, à Szczakowa, pour la composition de ce résidu :

Eau	34,23 %
NaCl	10,29 »
Sable, argile, gypse	55,48 »

Quant à la teneur en sel, elle variait : 12,28-9,24-8,89 soit 10 % en moyenne.

D'après nos analyses, le sel vert de Wieliczka renfermait 5-8 % de matières insolubles, cette quantité est encore augmentée par la chaux et la magnésie qu'on précipite, de sorte qu'on peut admettre que le poids de résidus à la dissolution atteint les 10 % du poids de sel employé. Ce résidu renfermant lui-même 10 % de sel, la perte en NaCl dans la dissolution et la purification atteint 1 % de la quantité initiale.

En mars 1885, les saumures, purifiées à chaud par le carbonate de soude et filtrées, renfermaient :

Sable et argile	0,009 grammes par litre	= 0,086 grammes matières insolubles calcinées
Fe^2O^3	0,014 » »	
$CaCO^3$	0,050 » »	
MgO	0,008 » »	
MgO ou solution	0,020 » »	

Le rapport de la chaux à la magnésie est donc de 1,85 : 1. Un autre échantillon renfermait 0,034 gr. par litre de MgO total.

La saumure purifiée passe dans un second filtre-presse avant d'arriver aux tours. Ce filtre est placé dans l'atelier de carbonatation, au-dessus du laveur des tours. On analyse les saumures deux fois par jour (à 9 heures du matin et à 3 heures de l'après-midi). On mesure la teneur en NaCl, en AzH^3, le titre alcalimétrique en Na^2CO^3 et la densité.

Ces déterminations sont faites volumétriquement, en prenant comme base de toutes les liqueurs titrées l'acide sulfurique demi-normal à 40 grammes SO^3, par titre. On aura donc l'échelle suivante :

0,0400 gr.	SO^3	1 cent. c.	0,0355 gr.	Cl	1 cent. c.
0,0490 »	H^2SO^4	»	0,0480 »	$(AzH^4)^2CO^3$	»
0,0170 »	AzH^3	»	0,0505 »	$(AzH^4Na)CO^3$	»
0,0140 »	Az	»	0,0840 »	$(HNa)CO^3$	»
0,0660 »	$(AzH^4)^2SO^4$	»	0,0530 »	Na^2CO^3	»
0,0535 »	AzH^4Cl	»	0,0400 »	HNaO	»

Pour contretitrer, on se sert d'une solution à 40 grammes NaOH par litre : le titrage se fait à froid, en employant le méthylorange comme indicateur. Les titrages de chlore se font avec le nitrate d'argent déci-normal ; on acidifie le liquide avec de l'acide azotique exempt de chlore, on ajoute du sulfate ou du nitrate ferrique comme indicateur, et on opère suivant le procédé de Volhard.

Pour déterminer le titre en sel d'une saumure, on en prend 5 centimètres cubes qu'on dilue à 100 centimètres cubes de ce liquide, on reprend 5 centimètres cubes pour le titrage. On porte sur les cahiers de laboratoire le nombre correspondant de centimètres cubes de nitrate d'argent multiplié par 4, soit celui équivalent à 1 centimètre cube de saumure. Pour avoir le titre en NaCl, il faut multiplier ce chiffre par 0,00585. Le chiffre équivalent des saumures varie entre 47 et 52.

Le titre alcalimétrique est déterminé directement par 100 centimètres cubes de saumure, il varie entre 1 et 10 : multiplié par 0,053, il donne la teneur en Na^2CO^3.

Pour déterminer la teneur en ammoniaque, on dilue 200 centimètres cubes de saumure avec 300 centimètres cubes d'eau, on distille avec addition de soude caustique et on reçoit les produits de la distillation dans 300 centimètres cubes d'eau additionnée de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. Pour chasser tout l'ammoniac du liquide, il faut distiller environ la moitié du liquide. On contre-titre ensuite l'acide sulfurique à la soude.

On trouve en général 0,1-2,0 centimètres cubes d'acide sulfurique saturé par l'ammoniac. Ce chiffre, multiplié par 0,017 donne la teneur en ammoniac.

On aura, par exemple, les chiffres suivants pour une saumure purifiée :

Densité		1.190 — 1.210
Degrés Baumé		23° — 25°
» Twaddel		38° — 42°
Alcali libre	(dans 100 centimètres cubes)	1 — 10 c. c. H^2SO^4
Ammoniaque totale	»	0,1 — 2 »
Sel	(dans 1 centimètre cube)	47 — 52 c. c. $HgAzO^3$
Na^2CO^3 par litre		0,53 — 5,3 grammes
AzH^3 total »		0,017 — 0,34 »
NaCl »		275 — 304 »

Ce n'est que dans des cas exceptionnels que ces limites sont dépassées ; une bonne composition moyenne est la suivante :

Densité 1.200	= 40° Twaddel	= 24° Bé		
Sel	50 centimètres cubes	= 293 gr.	NaCl	par litre
Alcali libre	1,2 »	= 0,636 »	Na^2CO^3	»
Ammoniaque	0,2 »	= 0,034 »	AzH^3 total	»

On doit tendre vers un titre en sel de 52 équivalant à 304 grammes NaCl au litre. La saumure de Northwich titrait, le 24 juillet 1880, 50,6 c. c. en sel, et 40°,2 Tw.

Dans un cas où l'on avait traité de la saumure impure par de l'ammoniaque et où on l'avait ensuite laissé quelque temps reposer, à l'usine de la Solvay Process C° à Syracuse (New-York) on trouva contre

les parois une croûte cristalline présentant la composition ci-dessous (*G. Leigton Chem. News*, **1888**, p. 3).

NaCl	22,230 %
Na^2CO^3	40,622 »
$MgCO^3$	31,569 »
$CaCO^3$	3,559 »
$FeCO^3$	0,080 »
Eau	0,630 »
CO^2 en excès	0,645 »
	99,335 %

Nous signalerons les procédés suivants relatifs à la purification des saumures :

M. Monsato (D. R. P. 55976). Addition d'une solution de Na^3PO^4 pour précipiter Mg, Ca et Fe à l'état de phosphates, on passe ensuite au filtre-presse. Ce procédé doit être trop coûteux.

Gleuck Cornemann et C[ie] (D. R. P. 115677, 118451, 140604, 140605). Précipitation de la chaux par du carbonate de soude produit dans la lessive même par électrolyse avec injection de gaz carbonique CO^2.

D. R. P. 138172. Emploi du carbonate d'ammoniaque pour précipiter le sulfate de chaux. Ce procédé est connu depuis 25 ans des fabricants de soude à l'ammoniaque.

Triplex Gesellschaft für Verdampfung der Solen im Vacuum (D. R. P. 146713). Procédé assez peu pratique pour précipiter le sulfate de chaux.

2. *Sel évaporé.* — Autrefois on évaporait, dans des chaudières plates chauffées en dessous, une partie des saumures purifiées et filtrées pour préparer du sel pur destiné à être ajouté à l'intérieur des tours. On le pêchait à chaud et on le laissait égoutter. On opère en grand de cette façon dans le district salin de Cheshire ; dans les salines prussiennes on appelle officiellement le sel ainsi préparé : « Siedesalz ». On a publié beaucoup d'analyses de ce produit, on en trouvera dans la *Technologie* de Dammer (t. I, p. 233), et dans la *Sodaindustrie* de Lunge (t. II, p. 11). Le sel préparé à Widness aurait dû renfermer en général 92 % NaCl, mais il contenait beaucoup plus d'eau qu'il n'en aurait correspondu à cette teneur. En janvier et février 1876, à la fabrique de James Muspratt et fils, j'ai trouvé, dans trois échantillons, 8,78, 12,30 et 11,22 % d'eau.

Un échantillon de mauvais sel gris évaporé, alcalin en raison de l'addition de carbonate de soude pour la purification de la saumure, renfermait, suivant une analyse faite le 15 mars 1885 dans une usine autrichienne :

	Sel humide		Analyse rapportée au produit sec	
NaCl	75,400		98,071	
Na^2CO^3	0,212		0,277	
Na^2SO^4	0,572		0,749	
$MgSO^4$	0,011		0,014	
$MgCO^3$	0,015	0,198 résidu fixe	0,019	0,257 résidu fixe
$CaCO^3$	0,148		0,194	
Al^2O^3	0,007		0,009	
Fe^2O^3	0,008		0,010	
Sable, argile, SiO^2	0,014		0,018	
Eau	23,607		—	
	99,994		99,991	

Le rapport de la chaux à la magnésie étant de 9,31 : 1, les opérations de purification et de filtration de la saumure n'ont pas été effectuées normalement. Ou bien, un trop long séjour dans les bassines d'évaporation a sali le produit.

D'autres échantillons de la même usine ont donné, en janvier 1886 :

NaCl	88,281	93,926
Na^2SO^4	0,311	0,505
$CaSO^4$	0,575	0,465
Fe	0,008	0,005
Sable et argile	traces	15,098
Eau	10,824	15,098
	99,999	100,000

C'est au printemps de 1886 que l'on commença à ajouter du sel solide dans les tours de l'usine autrichienne.

Il existe nombre de travaux sur l'obtention du sel par évaporation des saumures. J'ai réuni les plus importants dans la *Technologie* de Dammer (t. I, p. 225). On peut citer, en outre, Bigg (Br. angl. 5350 de 1880), modèles de bacs évaporatoires plats.

S. Pick (Br. anglais 5124 de 1887) a montré les inconvénients des bacs évaporatoires plats et préconisé des appareils à effet multiple avec séparateurs automatiques des sels,

Les appareils de Rillieux et de Robert (Dammer, I, p. 229) sont du même genre.

Lunge (*Sodaindustrie*, t. II, p. 657) a décrit le système d'évaporation de H.-T. Yargan ; le premier quadruple effet a été installé dans l'usine de Nörten, près Gottingue, puis à Wyhlen. Pokorny (*Böhm, Zeits. Zuckerind.*, XXI, 219) a étudié le mode de transport de la chaleur dans ces appareils ; de même P. Kierlen (*Mon. Scient.*, **1898**, 91) a publié d'intéressantes études comparatives sur l'économie de combustible qu'on réalise par leur emploi.

La Société « Triplex », à Aix-la-Chapelle, dont nous avons déjà parlé, s'occupe de la mise en valeur des brevets Sachse, Kaufmann et von Gleuck ; elle a installé ses appareils à Schweizerhalle, près Bâle, à Luneburg et à Aix-la-Chapelle.

J. Lewkowitsch (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, XXIV, 1149) préconise des appareils rotatifs à effet multiple et à ramasseurs de sel automatiques.

Enfin Neumann et Esser, à Aix, et P. Heckmann, à Berlin, fabriquent depuis longtemps des appareils évaporateurs à effet multiple.

3. *Saumures ammoniacales* (Ammoniakalische Salzsole, en allemand, Ammoniated brine ou Vat liquor, en anglais). — Les appareils employés pour la préparation des saumures ammoniacales, dans les usines Solvay-Mond. ne sont pas brevetés, aussi le secret en est-il très bien gardé. On ne les trouve signalés que dans deux publications : Dans l'une on n'en parle évidemment que par ouï-dire, dans l'autre ils sont décrits si superficiellement que cela ne peut rien apprendre aux profanes. Les appareils sont relativement simples. mais excessivement intelligemment combinés.

Théoriquement, les liquides doivent renfermer des quantités équivalentes de NaCl et de AzH^3. On choisit aussi à peu près cette proportion en pratique si l'on fabrique sans addition de sel dans les tours. Dans le cas contraire, on ajoute un excès d'ammoniaque qui peut atteindre 10 %. En absorbant du gaz ammoniac et la vapeur d'eau qu'il entraîne, les saumures diminuent un peu de densité, soit jusqu'à 1,18–1,19 (22°-23° Bé). Mais on ne peut conclure de cette décroissance à la teneur en ammoniaque, parce que le gaz entraîne toujours un peu de carbonate d'ammoniaque qui se dissout sans amener de variation sensible de densité. Il faut donc procéder par titrage. Mais, soit à cause du carbonate de soude qui reste dans les lessives après purification, soit parce qu'un peu de chlorure d'ammonium est toujours entraîné par l'ammoniaque, il faut toujours procéder par distillation.

Pour obtenir un bicarbonate exempt, autant que possible, de fer. il faut précipiter le fer que renferme la saumure. Celle-ci passant continuellement dans des récipients et des tuyaux en fer, il ne suffit pas d'une précipitation unique, il faut une action durable jusqu'au moment où la lessive entre dans les tours de carbonatation. On obtient ce résultat au moyen d'une solution de sulfure d'ammonium.

Pour la préparer, on fait bouillir des charrées de soude Leblanc, sous une pression de deux atmosphères, avec du carbonate de soude. On obtient ainsi du sulfure de sodium qui, suivant l'âge des résidus, est plus ou moins mélangé de polysulfures et d'hyposulfite. Au fur et à mesure des besoins, on ajoute cette solution aux eaux ammoniacales faibles de la citerne, puis on distille. La faible quantité de sulfure d'ammonium que renferment les eaux ammoniacales des usines à gaz qu'on ajoute régulièrement pendant la distillation pour compenser les pertes de fabrication n'est pas suffisante pour atteindre le but cherché.

Le sulfure (et les polysulfures) de sodium se déposent dans la colonne de distillation, tandis que le sulfure et les polysulfures d'ammonium distillent avec l'ammoniaque et arrivent dans les saumures. Le fer en solution dans celles-ci est précipité à l'état de sulfure et se dépose en grande partie, sous forme d'une boue noire, dans les fonds coniques des réservoirs ; le reste subsiste en suspension dans la saumure, à un état très grand de division, et lui communique une faible coloration verdâtre. Une saumure ammoniacale ainsi préparée donne un bicarbonate parfait.

Mais il arrive qu'on ajoute trop de solution sulfurée ou qu'elle renferme une trop forte proportion de polysulfures, alors la teinte de la saumure tire un peu sur le jaune. Cette saumure donne un mauvais bicarbonate parce que le fer est mal, ou incomplètement précipité

On peut penser que c'est soit le polysulfure ammoniacal qui teinte la solution en jaune, soit le polysulfure de fer et de sodium soluble qui teinte les solutions concentrées de soude en rouge. Mais il y a une autre explication. Le sulfure de fer gris vert, en suspension dans la saumure, est transformé pendant la carbonatation en sel soluble qui reste dans les eaux-mères. Mais si la saumure renferme un excès de sulfure ou de polysulfures, le fer est reprécipité et reste dans le bicarbonate. Par calcination, ce bicarbonate donne un carbonate jaune. Quoiqu'il en soit, les saumures colorées en jaune fournissent un mauvais bicarbonate et sont à éviter.

Le dosage du soufre dans la solution sulfurée et dans les saumures ammoniacales se fait simplement par iodométrie. On emploie une solution déci-normale d'iode. renfermant par litre 12,7 gr. I^2 dissous à l'aide de 25 grammes KI, 1 centimètre cube de cette solution équivaut à 0,0016 gr. S.

On effectue le dosage sur 2 centimètres cubes de solution sulfurée, dilués avec de l'eau. Les chiffres ordinairement trouvés varient entre 8 et 30 centimètres cubes de solution d'iode ; la bonne moyenne est de 12,5 c. c. ; ce qui représente exactement 1 % de soufre utilisable. On rapporte généralement ces valeurs à 100 centimètres cubes de solution, on a alors :

Pour 100 centimètres cubes de solution sulfurée

400 centimètres cubes d'iode	= 0,64 % S
625 » » »	= 1,00 »
1500 » » »	= 2.40 »

Au lieu du liquide ainsi préparé, on peut employer du sulfure de sodium commercial, en cristaux d'un vert sale. Un échantillon de ce produit d'une fabrique autrichienne renfermait 11,84 % de soufre (mars 1885).

Les saumures ammoniacales ne renferment généralement pas plus de 0,005 % Fe soit, 0,05 gr. Fe par litre et l'on compte que pour une production journalière moyenne de 23 tonnes de soude il faut purifier 140 mètres cubes de saumure ; il faut donc précipiter par jour 7 kilogrammes de fer ; or, 56 kilogrammes de fer équivalent à 32 kilogrammes de soufre. Il faudra donc employer journellement 4 kilogrammes de soufre soit une quarantaine de kilogrammes de sulfure de sodium commercial. En raison,

des cours élevés de ce produit, on réalise une économie notable à préparer, à l'usine, la solution comme nous l'avons indiqué.

Pour doser le soufre dans les saumures ammoniacales, on en prélève 50 centimètres cubes qu'on dilue dans 600 centimètres cubes d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction nettement alcaline, puis un peu d'empois d'amidon qu'on laisse descendre au fond du verre et on ajoute de l'iode sans remuer. On peut être sûr ainsi que l'acide sulfhydrique ne se dégage pas. Il n'est pas nécessaire d'employer de l'acide acétique au lieu d'acide sulfurique. On porte sur le livre de laboratoire le nombre de centimètres cubes d'iode équivalant à 100 centimètres cubes de saumure.

Ce nombre, si l'opération marche bien, doit être de 6 à 15 centimètres cubes. Néanmoins ces limites sont souvent dépassées, en plus ou en moins. S'il manque de soufre, le carbonate de soude devient aussitôt jaune. S'il y a trop de soufre, les parois des appareils s'attaquent et l'on a à prévoir, pendant plusieurs jours, une plus forte séparation de fer, et il faut alors employer une beaucoup plus forte proportion de soufre pour obtenir de la soude de première qualité.

Pour déterminer la teneur des saumures ammoniacales en alcali libre et carbonaté, on en titre 10 centimètres cubes avec de l'acide sulfurique en employant le méthylorange comme indicateur. Le nombre de centimètres cubes d'acide oscille entre 40-46 centimètres cubes et si l'opération marche très bien, entre 43 et 44 centimètres cubes.

La teneur initiale des lessives purifiées en carbonate de soude et d'ammoniaque ne dépassant pas 0,1-10 c. c. d'acide pour 10 centimètres cubes et, en général, étant de 0,12 c. c., on peut, sans erreur sensible, attribuer toute l'alcalinité ou titre à l'ammoniaque de la saumure. Cette teneur s'obtient en multipliant le nombre de centimètres cubes d'acide employés pour 100 centimètres cubes de saumure par 0,017. On aura ainsi :

100 cent. cubes de saumure nécessitent	1 litre renferme en ammoniaque totale	teneur $^0/_0$ pour le poids spécifique 1,18
40 cent. cubes d'acide	68,0 grammes	6,76
43 » »	73,1 »	6,19
44 » »	74,8 »	6,34
46 » »	78,2 »	6,63

Dans le compte journalier que l'on fait pour déterminer approximativement la perte en ammoniaque, on peut donc admettre, sans erreur sensible que les saumures ammoniacales renferment 6 $^0/_0$ en poids ou 7 $^0/_0$ en volume d'ammoniaque.

Pour déterminer le titre total en ammoniaque, y compris le chlorure d'ammonium, on distille 10 centimètres cubes de saumure additionnée de 500 centimètres cubes d'eau et de soude caustique. Les vapeurs sont dirigées dans une allonge renfermant 55-60 centimètres cubes d'acide sulfurique normal dilués dans 500 centimètres cubes d'eau. Pour pouvoir titrer directement dans l'allonge sans laisser refroidir, on emploie la cochenille comme indicateur. C'est, du reste, un produit qu'on peut employer dans tous les cas (haute température, présence de H^2S) où l'on ne peut bien discerner le virage final des autres indicateurs. Les saumures ammoniacales ne renferment que très peu de sulfure d'ammonium, aussi peut-on également employer le tournesol, ou, si l'on a le temps de laisser refroidir le liquide, le méthylorange. Dans ce dernier cas on obtient les résultats les plus exacts, mais, avec un peu de pratique, les autres procédés sont très suffisants. Généralement, pour 10 centimètres cubes de saumure, le titrage après distillation nécessite 1-2 centimètres cubes d'acide de plus que le titrage directe Les chiffres varient donc entre 43-47 centimètres cubes. On tend à se rapprocher de 44-45 centimètres cubes.

Pour doser le chlorure de sodium on dilue 5 centimètres cubes de saumure ammoniacale à 100 centimètres cubes, on en reprend 5 ou 10 centimètres cubes on sursature par de l'acide azotique, on chauffe, laisse refroidir, ajoute du nitrate ferrique comme indicateur et titre au nitrate d'argent et au sulfocyanure. On rapporte le résultat à 1 centimètre cube de saumure pour l'inscrire. Le nombre de centimètres cubes trouvés oscille entre 43 et 47 centimètres cubes de solution d'argent ; pour une bonne marche, il doit être de 44-45 centimètres cubes, soit exactement le titre en ammoniaque. Les nombres sont égaux parce que la solution d'argent est normale décime et la solution sulfurique normale. En négligeant le faible pour cent de chlorure d'ammonium, on obtient le titre en Na Cl en multipliant la valeur trouvée par 0,00585.

On dose ainsi deux fois par jour un échantillon moyen de la saumure. De plus, leur préparation est constamment surveillée par les ouvriers ; suivant la régularité de la fabrication, toutes les demi-heures ou toutes les heures on fait un dosage d'ammoniaque et de sel pour régler l'afflux de saumure vierge et la teneur en humidité de l'ammoniaque qui distille. Naturellement ces déterminations ne sont pas aussi exactes que celles effectuées dans le laboratoire, mais elles sont suffisantes pour la marche, l'erreur individuelle de l'ouvrier étant constante. Une bonne saumure ammoniacale doit remplir les conditions suivantes :

Densité = 1,18 — 1,19 = 36°-38° Twaddel	22°-23° Bé
Teneur en soufre pour 100 cent. cubes correspondant à	6 — 15 cc. iode N/10
» alcali libre 10 cent. cubes »	43 — 44 » acide N
» ammoniaque totale 10 c. cubes »	44 — 45 » »
» sel pour 1 centimètre cube »	44 — 45 » $AgAzO^3$ N/10

Il est clair qu'une analyse complète nécessite encore beaucoup d'autres déterminations, mais celles-ci sont suffisantes pour la marche.

La composition que nous venons d'indiquer est particulièrement appropriée à la marche sans addition de sel au carbonateur, qui, employée jusqu'en 1888 ne donnait lieu qu'à une perte en ammoniaque

de 3 1/2 à 4 %. Dans les usines Solvay on exprime la perte en ammoniaque en unités de sulfate d'ammoniaque (24 %) pour 100 parties en poids de carbonate de soude.

Au début de 1880, quand on avait des pertes en ammoniaque de 5-8 % (5 % à Northwich, 6 % à Sandbach), on cherchait à y remédier en employant des saumures ne renfermant pas de l'ammoniaque jusqu'à équivalence. On se contentait d'un titre équivalant à 37,5-42-5 c c. d'acide, on pouvait même descendre jusqu'à 30 centimètres cubes. Mais une réduction aussi forte n'est pas à recommander.

Quand on ajoute du sel dans les tours, il faut, en tous cas, assurer la composition précédente que nous avons indiquée et même la dépasser. Mais un excès de 10 % est certes le maximum qu'on ait employé. Un excès de 2 à 5 % serait par contre à recommander.

Dans l'usine Brunner, Mond et Cie à Northwich, en novembre 1875, alors qu'on n'ajoutait pas encore de sel aux tours, le titre en ammoniaque libre était de 36,5-38 c. c. ; en juillet 1880, par contre, pour la marche avec addition de sel, le titre moyen était de 44,2 c. c. Un échantillon moyen a donné :

Titre direct pour 10 cent. cubes	= 40,7	acide N
» après distillation pour 10 cent. cubes	= 41,95	»
» en sel	= 42,2	argent N/10

Cette saumure était donc, à tous points de vue, au-dessous de la saturation. Comme beaucoup d'autres, ces chiffres sont pris au petit bonheur.

Dans une usine autrichienne, en février 1885, nous trouvons la saumure sursaturée suivante :

Titre direct	45,4 cc.	acide N
» après distillation	46,8 »	»
» en sel	42,0 »	argent N/10

Cette saumure renfermait donc un excès d'ammoniaque de 8,1 % sur la quantité équivalente au chlorure de sodium. L'usine donnant de la soude jaune, on étudia de plus près les impuretés. Pour l'essai en soufre on ne trouva que 1,75 c. c. d'iode N/10 par 100 centimètres cubes. D'autre part, les analyses donnèrent les résultats suivants :

0,028 gr. S	= 0,018 gr. S + 0,010 gr. S en excès
0,044 » Fe^2O^3	= 0,031 »
0,124 » $CaCO^3$	

la saumure présentait, par transparence, une coloration verdâtre.

Le 25 février 1885, un autre échantillon donna :

Titre direct	44,3 cc.	acide normal
» après distillation	45,2 »	»
» en sel	44,0 »	argent N/10
» en soufre	2,2 »	iode N/16

et par litre on trouva :

0,035 gr. S	= 0,011 gr. S + 0,024 gr. en excès
0,023 » Fe^2O^3	= 0,021 » Fe
0,038 » $CaCO^3$	
0,025 » $MgCO^3$	
	0,032 gr. Fe S en suspension

La saumure ammoniacale de mai 1885 donnait :

Titre direct 43 cent. cubes acide N	= 73,1 gr. AzH^3 par litre
» en sel 44 » argent N/10	× 217,4 » NaCl

En mars 1885, on fit l'essai, pour faire déposer plus rapidement le fer, d'ajouter un peu de lait de chaux. La saumure ainsi préparée renfermait par litre :

0,088 gr. S	= 0,017 gr. S + 0,073 gr. S en excès
0,024 » Fe^2O^3	= 0,017 » Fe
0,080 » $CaCO^3$	
0,013 » argile et sable	
	0,027 gr. FeS en suspension

Il est à remarquer qu'à cette époque les cuves étaient encore en fer forgé qui est rapidement attaqué par le sulfure d'ammonium et même par l'ammoniaque des saumures, de sorte qu'il passe en solution du fer qui colore en jaune la soude. Le seul moyen de remédier à cet inconvénient était d'employer des cuves en fonte, plus résistante.

Après cette modification, le 4 septembre 1885, on trouva par litre de saumure :

Avant filtration	0,033 gr de fer en suspension
Après »	0,005 » »

100 centimètres cubes de saumure nécessitaient 7 centimètres cubes d'iode N/10.

En octobre 1885, on trouvait par litre :

Avant filtration	0,0176 gr. de fer en suspension
Après »	0,0093 » »

A partir de ce moment on put obtenir une belle saumure ammoniacale colorée en vert clair, qui, avec un peu d'attention, donnait du carbonate de soude de bonne qualité.

Pour déterminer le fer dans les saumures ammoniacales, on en prélève 500 centimètres cubes ou mieux

un litre, on ajoute de l'eau pour chasser ensuite l'ammoniaque par ébullition, on oxyde les matières organiques par de l'eau régale ou du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique et l'on peut, alors, précipiter le fer et l'alumine par l'ammoniaque. Si la lessive ammoniacale n'a pas le temps de se clarifier suffisamment dans les réservoirs de dépôt, la boue en suspension arrive dans les tours de carbonatation et colore le bicarbonate en gris et le carbonate en jaune. Un échantillon de ces boues, prélevé en 1885, alors qu'on travaillait avec des réservoirs en fer forgé et addition de sel aux tours, donna les résultats suivants à l'analyse qualitative.

Traitée à l'acide chlorhydrique, la boue lavée dégage beaucoup d'acide sulfhydrique : présence de sulfure de fer. Bouillie avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, elle dégage une odeur de goudron. La dissolution n'est pas totale et il reste un produit brun qui, quand on le chauffe sur une lame de platine, fournit des matières empyreumatiques volatiles et un résidu fixe assez important d'argile grise.

Le résidu calciné a la même couleur que les produits insolubles (une fois calcinés) que renferme le carbonate de soude ; c'est donc lui qui colore en gris, jaune ou brun le carbonate.

Outre cette boue, on trouva, contre les parois des réservoirs, une croûte cristalline noire. Les cristaux paraissaient être des octaèdres réguliers, dégageaient de l'ammoniaque quand on les faisait bouillir avec de l'eau; ce gaz se formait en beaucoup plus grande abondance en présence de soude. Ces cristaux étaient donc vraisemblablement constitués par un carbonate double d'ammoniaque et de soude, de magnésie ou de chaux, coloré en noir par du sulfure de fer. Je ne les ai pas étudiés de façon plus approfondie. Après filtration, la saumure ammoniacale donnait, par ébullition, un dépôt de fer, mais la filtration restait encore rouge orange à brun, probablement grâce à la présence de substances organiques empêchant la précipitation totale du fer. Le filtratum renfermait passablement de chaux, un peu de magnésie et pas d'alumine. Le meilleur moyen qu'on trouvât de mieux clarifier les saumures ammoniacales fut d'ajouter un réservoir. Le système employé auparavant (1888) comprenait un réservoir d'absorption, un réservoir d'alimentation et trois réservoirs de mesure. En ajoutant encore un de ces derniers, on augmentait la durée de la période de dépôt de 1 heure et demie à 2 heures et demie.

Solvay a dépensé beaucoup de peine et d'argent avant de trouver qu'il ne faut faire absorber l'ammoniaque par la saumure qu'entre les limites de températures de 68°-75° et qu'il ne faut les dépasser ni dans un sens ni dans l'autre.

Si les vapeurs d'ammoniaque ne sont pas refroidies au moins jusqu'à 75°, elles entraînent trop d'eau dans la saumure et la diluent plus qu'il n'est convenable pour la fabrication. Mais si les gaz sont refroidis au-dessous de 68°, il peut se produire un refroidissement un peu plus intense dans certaines parties de la canalisation et il s'y fait des obstructions. A 60°, notamment le carbonate d'ammoniaque, contenu dans les gaz à l'état de vapeurs, se dépose en croûtes dures dans les tuyaux qu'elle peut finir par boucher complètement. On a alors à entreprendre une opération très désagréable et qui donne lieu à beaucoup de pertes : il faut envoyer la vapeur de la chaudière dans la canalisation, ou la chauffer extérieurement, ou la démonter. Aussi craint-on, dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, ces obstructions plus qu'un incendie.

A Nortwich, en 1870, on tendait à maintenir la température des gaz à absorber à 69°. Dès qu'on essayait de descendre à 60°, on avait de fortes pertes en ammoniaque. Et celles-ci présentent encore un inconvénient : si l'on a le malheur d'ajouter l'eau ammoniacale par fortes portions, les pertes augmentent toujours plus ; il faut, au contraire, la faire couler lentement dans l'appareil distillatoire jusqu'à ce que tout soit rentré dans l'ordre. Il en est comme de la vie d'un être organisé, une forte perte de sang ne peut se compenser par une transfusion rapide.

Bien que ces conditions de températures me fussent alors connues, grâce à mes fréquentes visites à Winnington, je n'y attachais pas alors beaucoup d'importance parce que j'étais encore étranger à la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Quand, en 1881, je fus chargé par le « Verein chemischer Fabriken in Mannheim » de prendre la direction de l'usine de soude de Heilbronn, j'y trouvais un réfrigérant dans lequel on refroidissait jusqu'à 25°-35° les gaz ammoniacaux ; mais il s'y produisait souvent des températures de 80° et 90°. Le plus souvent la température oscillait entre 50° et 85°. E.-A. Mébus, le directeur actuel de Heilbronn, qui venait de Northwich, s'efforçait bien de maintenir la température à 69°-70°, mais l'installation ne le permettait guère. L'usine avait été construite sur le modèle de Halborg, d'après le système de Honigmann. Quand j'arrivai, en 1882, à la petite usine de La Madeleine près Lille, on n'y connaissait rien de l'importance de ces conditions de température. L'usine appartenait à la Société anonyme des manufactures de Produits chimiques du Nord, à Lille, l'ancienne usine Kuhlmann, et elle était construite d'après le système Pollaczek. Les gaz ammoniacaux étaient refroidis, avec la saumure il est vrai, jusqu'à la température ordinaire. Cela avait pour résultat des troubles et des obstructions presque journaliers et des pertes d'ammoniaque.

On avait fait tant de modifications dans cette usine que je ne pouvais préconiser de changement important et coûteux ; en outre, je n'avais pas alors l'expérience voulue pour être sûr des modifications à introduire. Pour ces raisons et pour d'autres encore, l'usine fut vendue. C'est de cette usine que provenaient les eaux résiduaires de la distillation qui excitèrent tant de colères. Pourtant maintenant, après clarification, on les laisse écouler à la rivière. On a fini par savoir, en dehors des usines, l'importance de cette question de température, puisque H. Schreib la signale (*Ammoniaksoda*, **1905**, page 82).

Pour se convaincre si la circulation d'un liquide ou d'un gaz s'effectue normalement dans une canalisation, on y place l'oreille ; on fixe aussi en certains endroits des indicateurs de pression, manomètres à eau, etc. Mais lorsque le tube est inaccessible, je me servais d'un petit instrument très simple. Une baguette de hêtre compact de 125 millimètres de long et de 18 millimètres de diamètre est appointée à une extrémité qui sert à atteindre le tuyau, et au contraire porte à l'autre une partie arrondie qu'on puisse appuyer dans l'oreille. Ce simple dispositif permet, même dans le bruit d'une salle de machines,

d'entendre le bruissement de l'eau entraînant des bulles d'air et même celui des gaz en circulation et de reconnaître si tout est normal.

La saumure ammoniacale finie est refroidie jusqu'à 25°-30°. A Nortwich, le 24 juillet 1880, la moyenne de 11 observations donnait 23°9, l'eau de réfrigération s'écoulait à 17°.

IV

1. Carbonatation. — La carbonatation des saumures ammoniacales est une opération très difficile, parce que pour la réussir il faut maintenir très exactement des conditions multiples reconnues nécessaires. Solvay a précisé, dans ses brevets, les conditious mécaniques en indiquant que l'acide carbonique ne doit pas être introduit dans la tour en courant continu, mais par saccades, les deux côtés du piston du compresseur étant reliés par une conduite chacun séparément à la tour. L'agitation violente causée par chaque saccade empêche l'accumulation en tas épais du bicarbonate sur les plaques et favorise la formation de cristaux grenus qui peuvent s'accroître dans l'intervalle de temps séparant deux saccades. L'alimentation de la tour en saumure ammoniacale et l'extraction pour les filtres de la boue de bicarbonate doivent être très régulières, de façon que la tour renferme toujours le même volume de liquide. Quant aux conditions physiques, j'indiquerai comment elles influent sur la marche de la fabrication ; ce qui est nécessaire pour fournir une base solide aux spéculations théoriques. C'est ainsi que les beaux travaux de Fedotieff (*Mon. Scient.*, **1905**, p. 652) et de Meyerhoffer (*Zeits. Ver. z. Beford. d. Gewerbfleiszes*, **1905**, 159) auraient pu avoir une valeur réelle pour les praticiens s'ils avaient été faits sur des prémices convenables. Mais il est absolument indifférent, pour les industriels qui se servent du procédé Solvay, de savoir comment se comportent les divers corps pendant la carbonatation à 15° puisque cette température ne peut intervenir que par suite d'accidents de fabrication. Dans les usines qui utilisent les procédés Honingmann ou Mallet-Boulouvard, dans lesquels on agite encore sans nécessité la boue parachevée de bicarbonate, on cherche à éviter de descendre au-dessous de 25°. Du bicarbonate préparé à 15° ne pourrait être lavé ; il faudrait fermer l'usine.

Dans les usines, on sait très exactement comment se comportent les sels et leurs solutions pendant la carbonatation, bien qu'on n'ait rien publié sur ce sujet. Mais on ne travaille jamais avec des produits purs ; il y a un grand nombre de substances diverses en dissolution : des hydrocarbures volatils et solubles, du goudron et des amines, peut-être aussi des cyanures, des cyanates, des sulfocyanures et des formiates. Pour l'industrie et pour la théorie, il serait très intéressant qu'on veuille bien étudier la carbonatation des produits purs à 28°-30°. On pourrait ainsi se rendre compte de l'influence des produits organiques et du jeu des combinaisons du fer. Je conviens qu'il est plus commode d'opérer à 15° qu'à 30°, mais les résultats obtenus à 15° sont sans valeur pour la pratique. Aussitôt après sa préparation, la saumure ammoniacale doit être refroidie de façon qu'elle arrive à 23°, au plus à 30°, dans la tour d'absorption. Il serait désirable d'atteindre la température de l'air ou celle de l'eau de refroidissement si l'on n'avait pas à craindre que le sel ou le carbonate d'ammoniaque se précipite et qu'il se produise des obstructions des canalisations. L'endroit de la tour où l'on fait arriver la saumure ammoniacale doit être choisi de telle sorte qu'il reste en-dessus encore suffisamment de liquide pour que l'ammoniac entraîné par le courant gazeux soit réabsorbé par les couches supérieures plus froides. Jusqu'en 1886 on croyait ne pouvoir assurer cette condition qu'en faisant arriver le liquide dans le huitième cylindre, compté à partir du bas. Un élément Solvay de 5 tours de 18 mètres de haut donnait ainsi 20 000 kilogrammes de soude par jour. Depuis 1886, on a reconnu qu'il suffisait de faire arriver la saumure dans le douzième cylindre. Sans augmenter ainsi les pertes en ammoniaque, on a élevé à 25 000-26 000 kilogrammes de soude, la production journalière d'un élément. En augmentant le diamètre et la hauteur des tours, on pourrait certainement élever leur rendement à 30 000-40 000 kilogrammes.

Bien qu'on puisse augmenter aussi, par certaines modifications, la production d'autres systèmes, le fait de l'amélioration apportée par cette seule modification de l'orifice du tuyau d'alimentation montre bien l'élasticité des appareils Solvay. Et c'est cette élasticité qui fait leur supériorité.

La carbonatation elle-même doit s'effectuer à 30° avec une amplitude de 28°-32°. Des variations de température de 29°-31° n'ont aucune influence sur la qualité du bicarbonate. Solvay a eu le mérite de reconnaître cette condition en 1870. Mais il faut aussi considérer la pression sous laquelle a lieu la carbonatation.

Quand la carbonatation s'effectue au-dessus de 32°, on n'obtient qu'un faible rendement en bicarbonate de mauvaise qualité. Le bicarbonate de soude est attaqué par le chlorure d'ammonium pour régénérer du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammonium. Celui-ci est entraîné par le courant gazeux et se condense dans les couches supérieures plus froides. Il se produit ainsi un va-et-vient sans qu'on aboutisse à la réaction voulue. La précipitation du bicarbonate de soude est ainsi rendue très difficile, ses cristaux, attaqués par le chlorure d'ammonium, sont en partie dissous ; c'est ce qui explique le mauvais rendement et la finesse excessive des cristaux de bicarbonate formés en solution trop chaude.

Quand la carbonatation s'effectue au-dessous de 28°, le bicarbonate est limoneux. Les cristaux granuleux de bicarbonate sont traversés de cristaux de chlorure et de carbonate d'ammonium. Ce bicarbonate est difficile à laver et à sécher parce qu'il renferme des sels ammoniacaux et retient l'eau comme une éponge. Quand on en serre une poignée dans la main, l'eau-mère ne s'écoule pas, mais toute la masse glisse à travers les doigts. Par calcination, il ne donne presque toujours qu'un carbonate à moins de 98 %.

Ce n'est que le bicarbonate préparé à la température normale de 29° à 31° qui possède le grain voulu. Ses propriétés physiques et chimiques sont telles qu'on le peut laver et sécher facilement. Il a un toucher terreux et donne, à l'état maximum de pureté, le rendement maximum pour une saumure. Par calcination, il fournit un carbonate à 98-99 % et plus encore.

La carbonatation doit s'effectuer, dans des tours de 15 mètres de haut, sous une pression de 1,7 à

1,8 atm. Dans ces conditions, même à la température plutôt élevée de 30°, il n'y a pas rétrogradation du bicarbonate. En outre on a l'avantage de refroidir le liquide par la détente des gaz jusqu'à la pression normale.

Les tours doivent donc toujours être remplies assez pour que cet excès de pression se maintienne dans leur partie inférieure. Le carbonate devient jaune déjà quand la tour est assez vidée pour que la pression tombe à 1,5 atm. Tous les essais de laboratoire sur la préparation de la soude à l'ammoniaque, tant qu'ils sont effectués à la température et sous la pression normale, ne peuvent fournir qu'une représentation incolore et confuse des phénomènes réels. En effet, sous une pression plus élevée, les conditions de solubilité et, par suite, les phases sont modifiées. C'est ainsi que dans les tours le liquide renferme beaucoup plus d'acide carbonique dissous que les eaux-mères sous la pression atmosphérique.

Nous avons déjà étudié les propriétés chimiques des saumures ammoniacales et de l'acide carbonique qui doivent réagir dans les tours. Il nous reste à éclaircir les processus chimiques de la carbonatation et les résultats que l'on cherche.

On peut diviser ces processus chimiques en trois groupes :

Dans la partie supérieure des tours, il y a absorption ou résorption de l'ammoniaque enlevée aux couches inférieures par le courant gazeux, ce qui se fait d'autant plus facilement qu'une partie de cette ammoniaque est combinée à l'acide carbonique. Il y a donc formation de carbonate d'ammoniaque et la chaleur dégagée par la réaction est absorbée ou diminuée grâce au refroidissement extérieur. Il ne se forme pas encore de bicarbonate dans cette zone.

A la surface du liquide, dans les tours, secouée par les sursauts gazeux, flotte une écume épaisse, grise, constituée surtout par du goudron et de l'argile avec une certaine teneur en fer qui, lorsqu'on vide l'appareil, vient se déposer sur le plateau supérieur. On cherche à l'entraîner avec de l'eau chaude quand on envoie de la vapeur dans la tour, mais on n'y réussit, en général, que partiellement, de sorte qu'il arrive qu'elle se rassemble dans la partie supérieure de la tour. Si sa quantité devient trop considérable, elle finit par descendre, se mêle au bicarbonate et aussitôt le carbonate se colore en jaune. C'est un défaut de la tour de Solvay, auquel il faut encore trouver le remède, je ne puis dire si cela n'a pas eu lieu depuis 1888. J'avais fait un projet dans ce sens mais je ne sais s'il a été réalisé. Contre le couvercle de la tour, là où le liquide n'arrive jamais, on trouve des croûtes cristallines colorées en jaune de bicarbonate d'ammonium.

Dans la partie moyenne de la tour, l'acide carbonique sature totalement l'ammoniaque pour former le sel normal ; il s'y produit donc une forte élévation de température. On cherche à la modérer en augmentant, dans cette zone, le refroidissement extérieur par un arrosage à l'eau froide. Cette eau s'échauffe trop pour pouvoir servir à la réfrigération de la partie inférieure de la tour, elle est donc reprise par une rigole cylindrique et éliminée. En marche régulière, il ne doit pas encore se former de bicarbonate dans cette zone. Mais si l'on a négligé une demi-heure le soutirage du bicarbonate et, par suite, si l'on a cessé l'alimentation en saumure ammoniacale fraîche, il peut s'y produire aussi une précipitation de bicarbonate.

C'est dans la partie inférieure de la tour que se forme le bicarbonate avec encore un certain dégagement de chaleur. Comme, en tous cas, le liquide de la tour doit, dans cette zone, être refroidi jusqu'à 30°, il y a également une réfrigération extérieure par ruissellement d'eau. L'abduction d'eau se trouve immédiatement au-dessous du collecteur de l'eau échauffée ayant servi à refroidir les parties supérieure et moyenne. Le refroidissement des quatre tours en travail nécessite environ 50 centimètres cubes d'eau à l'heure et beaucoup d'eau tombe en dehors des collecteurs, remplissant tout l'atelier d'une pluie fine, aussi n'est-il pas facile de faire des observations. On ne peut penser à mesurer la température ou à prélever des échantillons par des ouvertures pratiquées dans les parois des cylindres, parce que les bouchons ou les robinets de fer qu'il faudrait employer seraient rapidement rongés et percés. On aurait alors de fortes pertes en ammoniaque — avant même qu'on s'en aperçoive — par absorption dans l'eau de réfrigération.

A ce point de vue, le système de refroidissement interne de Gogswell à Syracuse paraît une amélioration importante. En marche normale, la surveillance de la carbonatation se résume aux points suivants : Observation de la pression des gaz qui entrent dans la tour et de la température des eaux chargées de bicarbonate entrant aux filtres et analyse de ce liquide (eaux-mères).

Nous donnons ci-dessous quelques observations directes de la marche de la fabrication; elles montrent à quelle température s'effectue la carbonatation. Les températures indiquées sont celles auxquelles s'écoule vers les filtres le liquide chargé de bicarbonate ; elles étaient mesurées et notées chaque heure à Northwich, en 1875; de même, chaque heure, on déterminait la teneur des gaz en CO^2. La pression sous laquelle les gaz entraient dans la tour, qui permettait de conclure à son remplissage, pouvait être constamment lue sur des manomètres à mercure mais n'était notée qu'à intervalles de temps déterminés.

Northwich, le 16 novembre 1875

	Gaz	Pression	Température
Valeur minimum	30 °/₀ CO^2	1,67 atm.	27°
» maximum	32 »	1,91 »	32°
» moyenne	31 °/₀ CO^2	1,75 atm.	29°,3

Un des compresseurs faisait 24 1/3 tours par minute. Ce tableau résume une marche pour ainsi dire parfaite, les chiffres ne pourraient être meilleurs. Avec une telle marche, la maison Brunner, Mond

et C° pouvait s'assurer le marché anglais de soude Solvay. Outre M. Mond lui-même, MM. Mebus et Jarmay étaient alors chefs de fabrication. En 1880, l'usine de Northwich marchait avec deux éléments Solvay :

NORTHWICH 24 juillet 1880

	Gaz	Pression	Température
Valeur maximum	26 % CO^2	1,50 atm.	26°
» minimum	29 »	1,67 »	33°
» moyenne	27,7 % CO^2	1,62 atm.	30°,3

Les compresseurs aspirent un peu trop fort sur les fours à chaux, ou bien ceux-ci sont un peu petits. Peut être les conditions exactes se seraient-elles établies en remplissant un peu plus les tours pour charger davantage les compresseurs. Le remplissage à 15 mètres était un peu faible, il aurait fallu 1 mètre de plus.

Néanmoins ces chiffres montrent que l'on maintenait à Northwich assez exactement les condittons normales ; le développement colossal de la maison Brunner Mond et C° le prouve aussi. Dans une usine autrichienne, bâtie exactement sur le modèle de Sandbach, succursale de Brunner, Mond et C°, on avait généralement 28 % CO^2, 1,7 atm. et 30°. Mais on constate des variations :

USINE AUTRICHIENNE 23 mars 1885

Tour N°	3h,30	10h,30	11h,30	12h,30	4h	5h
1	—	—	—	—	—	— (Vapeur)
2	33°	30°	21°	28°	24°	23°
3	33°,5	30°,5	30°,5	28°	24°	24°
4	34°	29°	25°,5	28°	23°,5	24°
5	34°	31°	31°	28°	27°	27°

Je ne puis m'expliquer la température excessivement basse de la tour n° 2 à 11 heures et demie qu'en supposant qu'elle a été mesurée trop peu de temps après l'ouverture du robinet de sorte que le liquide était encore refroidi par les eaux restantes d'une opération précédente.

Du 6 au 8 février 1887, le carbonate de soude baisse en titre bien que restant absolument blanc, il ne renfermait que 94-97 % Na^2CO^3 et 2-4 % NaCl. Aussi la température fût-elle contrôlée plus soigneusement. Voici les résultats obtenus :

FABRIQUE AUTRICHIENNE 8 février 1887

	Température de la saumure entrant aux tours (Degrés C)	Température de sortie des liquides chargés de bicarbonate Tours				
		I (Degrés C)	II (Degrés C)	III (Degrés C)	IV (Degrés C)	V(1) (Degrés C)
4h	31	29	32	32	—	33
4h,30	31	29	32	32	—	33
5h	33	30	30	31	—	33
Moyenne. . . .	31,7	29,3	31,3	31,7	—	33

La température de la saumure ammoniacale était de 6° à 8° trop élevée, ce qui causait certaines difficultés. Dans la partie moyenne de la tour, il y avait probablement trop d'ammoniaque entraînée vers la partie supérieure par le courant gazeux, aussi y avait-il appauvrissement en bicarbonate d'ammonium dans la zone inférieure. A part la tour n° V, la température était normale, aussi ne peut-on expliquer le bas titre du carbonate si on rejette la raison que nous venons de donner.

J.-A. Bradburn (*Zeit. anal. Chem.*, **1898**, 92) a publié quelques données sur la marche des tours Solvay, à Syracuse (N.-Y.). Avec le refroidissement intérieur, on peut sans inconvénient placer un robinet à chaque cylindre pour prélever des échantillons. Le tableau qu'il donne montre une carbonatation normale avec température finale de 29°.

H. Schreib (p. 306) pense que le refroidissement est insuffisant parce qu'il n'atteint que 29°. C'est méconnaître absolument les conditions de marche du procédé Solvay, une réfrigération plus forte serait mauvaise.

Un contrôle très important de la marche de la carbonatation c'est la chute du titre en alcali libre des solutions entre l'entrée et la sortie de la tour. Cela donne une mesure de la quantité d'alcali extraite de la saumure

(1) Seule la tour V marche avec addition de sel. La tour IV est à la vapeur.

Nous avons déjà signalé que la majeure partie du fer — surtout celui qui est en suspension à l'état de FeS — contenu dans la saumure, passe en solution sous l'action de l'acide carbonique et n'est précipité qu'en faible proportion avec le bicarbonate.

Le 23 février 1885, la saumure renfermait par litre 0,044 gr. Fe^2O^3 = 0,049 gr. FeS en suspension et 0,124 gr. $CaCO^3$ également en suspension.

Après séparation du bicarbonate on trouvait encore 0,030 gr. Fe^2O^3 en suspension mais plus de carbonate de chaux. Il avait donc passé dans 170 grammes de bicarbonate, équivalant à 1 litre de saumure 0,014 gr. Fe^2O^3 = 0,008 % et 0,124 gr. $CaCO^3$ = 0,073 %, en admettant que la teneur en fer ne se soit pas augmentée dans la tour.

Un échantillon de solution carbonatée doit se clarifier rapidement et laisser au bout d'une demi-heure un dépôt de bicarbonate égal au 1/4 ou au 1/3 de sa hauteur.

Le bicarbonate doit paraître d'un blanc pur, les eaux-mères surnageantes doivent être incolores ou faiblement colorées en jaune. Toutes les deux heures un ouvrier détermine le degré d'alcalinité des liquides carbonatés de chaque tour. On laisse le liquide se déposer, puis on titre 10 centimètres cubes de la solution claire avec de l'acide normal. En outre, on forme un échantillon moyen des prélèvements de chaque tour et on l'analyse deux fois par jour au laboratoire.

Quand on envoie de la vapeur dans une tour, il se forme une solution de sesquicarbonate de soude qui renferme un peu d'ammoniaque. Le mieux est de l'employer pour dissoudre le sel-gemme, ou de l'envoyer à la distillation. Cette solution renfermait en juillet 1880 à Northwich :

Alcalinité . . .	= 20	cent. cubes acide normal pour 100 cent. cubes
Ammoniaque. . .	= 0,5	» » » » » » » »

Dans d'autres systèmes de fabrication de soude à l'ammoniaque, la carbonatation s'effecte dans d'autres conditions.

Nous allons maintenant passer en revue les publications relatives à la carbonatation :

Charles de Montblanc et L. Gaulard (D. R. P. 14193), complexe d'appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Moritz Honigmann (D. R. P. 13782). Nouveaux appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Société chimique des Produits chimiques du Sud-Ouest (D. R. P. 18709). Nouvel appareil pour la carbonatation.

H. Precht et B. Wittgen (*Chem. Ind.*, **1882**, p. 284), table des solubilités des mélanges salins où prédomine le sel marin.

Le Clerc (Br. français 164289). Procédé et appareil pour la fabrication de $NaHCO^3$.

Vogt et Figge (Br. français 164796). Procédé et appareils pour la fabrication des carbonates alcalins.

F. Rüdorff (*Chem. Ind.*, **1885**, p. 184). Sur la solubilité des mélanges salins.

H. Burns (Br. anglais 15352 de **1886**). Procédé et appareil pour la carbonatation.

W.-B. Cogswell (D. R. P. 41989). Réfrigération intérieure des tours de carbonatation.

Claus, Sulmann et Berry (D. R. P. 48267) Appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

C.-E. Hoffmann et Carlisle (D. P. A. du 14 mars **1889**). Appareil pour l'absorption des gaz par les liquides.

Th. Neimke (D. P. A. du 1er avril **1889**). Appareil pour répartir les gaz et les vapeurs dans les masses fluides.

Vivian et Bell (D. R. P. 59227). Préparation de $NaCO^3$ par le procédé à l'ammoniaque.

F. Fischer (*Zeits. d. Ver. d. Ing.*, **1891**, n° 21). Conférence sur la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

K. Reich (*Monatsh.*, XII, 464). Solubilité de $NaHCO^3$ dans les solutions de NaCl.

Hurter (*Journ. of soc. of Chem. Ind.*, **1885**, 639, **1887**, 707, **1893**, 227) a donné des considérations théoriques sur l'absorption des gaz par les liquides dans diverses conditions : bulles de gaz s'élevant dans le liquide, gouttes de liquide tombant dans une atmosphère gazeuse, contact superficiel comme dans les tours à coke. Dans les tours Solvay on a à traiter 1 volume de liquide par 300-400 volumes de gaz carbonique.

Bartelt (D. R. P. 76270). Appareil pour la saturation des liquides par les gaz, en particulier par le gaz carbonique. Bohr (*Wiedemann Ann.*, **1897**, n° 12), traite de l'absorption des gaz par les liquides à diverses températures.

Bodlaender et Breull (*Zeits. ang. Ch.*, **1901**, 381) ont donné une théorie de la formation du bicarbonate.

P. P. Fedotieff (*Zeits. ang. Ch.*, **1904**, 1644 et *Mon. Scient.*, **1905**, 652) a étudié le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque au point de vue de la loi des phases. Après avoir lu ce beau travail, on ne peut que désirer que les relations entre le bicarbonate de soude et le chlorure d'ammonium soient étudiées de degré en degré de 25°-35° et surtout entre 28°-32° ; et cela non pas seulement à la pression atmosphérique mais aussi à la pression de 1/4 atmosphère (intéressante pour le système Mallet-Boulouvard), à la pression de 1 atmosphère (intéressante pour presque tous les systèmes) et à la pression de 1,8 atm. (système Solvay). Aux pressions plus élevées les phases sont modifiées notamment par la teneur plus forte en gaz carbonique.

Il est probable que tout cela est parfaitement connu dans les usines Solvay dont les laboratoires sont très bien outillés. Mais il ne s'en publie rien. Il serait donc désirable que le travail de Fedotieff soit complété.

La supposition que fait Fedotieff que « la décantation et la filtration se font à 15°-20° » est erronée On ne laisse pas décanter, que je sache, le liquide chargé de bicarbonate dans aucun procédé de fabrication de soude à l'ammoniaque. Dans le système Solvay, la filtration s'effectue en quelques mi-

nutes, à la température finale de la carbonatation et sans aucune opération intermédiaire que le passage du liquide dans le monte-jus.

Les valeurs trouvées par Fedotieff ne peuvent donc servir de normes pour la pratique. Dans le seul système Mallet-Boulouvard, il se peut qu'on descende jusqu'à 15° pendant la filtration, mais dans les autres procédés on n'atteint jamais une température aussi basse.

Nous avons déjà parlé du travail de Meyerhoffer et signalé qu'il présente le même défaut que celui de Fedotieff.

V

1. *Bicarbonate.* — Chaque fois qu'un filtre est vide, on en prélève un échantillon qui sert à préparer un nouvel échantillon moyen. On fait ainsi deux analyses par jour, suivant les pays on calcule différemment les analyses de soude, en $^0/_0$ Na^2CO^3 en $^0/_0$ Na^2O ou en degrés Décroisille. En Allemagne on opère comme il suit :

Pour la teneur en alcali, on pèse 2,65 gr. de bicarbonate de soude et on titre directement avec de l'acide normal. Le double du nombre de centimètres cubes employés donne, comme on peut facilement s'en rendre compte, la teneur en $^0/_0$ Na^2CO^3.

Pour déterminer la teneur en ammoniaque, on distille une solution de 50 grammes de bicarbonate additionnée de soude et on reçoit les vapeurs dans 20-25 centimètres cubes d'une solution normale d'acide sulfurique ; puis on contre-titre. 1 centimètre cube d'acide sulfurique équivaut alors à 0,034 $^0/_0$ AzH^3.

Pour déterminer le titre en chlorure de sodium on pèse 5,85 gr. de bicarbonate, on le sursature d'acide azotique et on titre au nitrate d'argent 1/10 normal. Le nombre de centimètres cubes de solution d'argent divisé par 10 donne le $^0/_0$ en NaCl.

Le bicarbonate de Northwich renfermait, le 24 juillet 1880 :

	Valeur minima	Valeur maxima	Moyenne
Na^2CO^3	45,3	53,0	48,7
AzH^3	0,19	0,272	0,236
NaCl	0,006	0,200	0,115

Ce bicarbonate devait avoir été lavé à l'eau tiède.

Dans une usine autrichienne, au printemps de 1885, le bicarbonate, bien que donnant une soude de bonne qualité, renfermait exceptionnellement beaucoup d'ammoniaque (à l'état de carbonate). Il était lavé à l'eau froide :

Na^2CO^3	37 — 48 $^0/_0$
AzH^3	0,5 — 1,5 »
NaCl	0,005 — 0,08 »

Au printemps de 1887, on trouvait :

Na^2CO^3	35 — 39 $^0/_0$
AzH^3	0,2 »
NaCl	0,05 »

Ces quelques déterminations sont suffisantes pour la conduite de la fabrication. L'analyse complète d'un bicarbonate jaune, encore humide, produit avec addition de sel gemme de Szybik (la meilleure sorte de sel gemme de Wieliczka) dans la tour, donna les résultats suivants :

Sable, argile et silice	= 0,030 $^0/_0$	} = 0,130 $^0/_0$ résidu insoluble calciné
Al^2O^3	= null »	
Fe^2O^3	= 0,014 »	
$CaCO^3$	= 0,089 »	
$MgCO^3$	= 0,071 »	
$NaHCO^3$	= 68,150 »	= 43,0 $^0/_0$ Na^2CO^3 (sans correction)
AzH^3	= 0,476 »	
NaCl	= 0,057 »	
Fe^2O^3	= 0,014 »	à l'état de carbonate soluble
Na^2SO^4	= 0,018 »	
Na^2SO^3	= 0,005 »	
$Na^2S^2O^3$	= 0,004 »	
H^2O par différence	= 31,148 »	
	= 100,074 $^0/_0$	

L'ammoniaque devait exister surtout à l'état de bicarbonate.

Un très bon bicarbonate, donnant de la soude à 99 $^0/_0$ renfermait (11 mars 1885) :

Sable, argile, silice	0,008 $^0/_0$
Fe^2O^3 total	0,007 »
$CaCO^3$	0,069 »

L'analyse exacte du bicarbonate peut être faite par diverses méthodes, chacun modifiant à sa guise celle qui lui convient. Les méthodes d'analyse des composés du bicarbonate étant connues, je me bornerai à montrer comment on détermine séparément l'ammoniaque libre et les sels ammoniacaux et le carbonate à côté du bicarbonate de soude ; j'ai utilisé ces procédés et crois qu'ils peuvent être utiles à d'autres.

Comme il existe toujours des combinaisons sulfurées, on fait bien de déterminer le soufre total, après oxydation par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, en le précipitant à l'état de $BaSO^4$. S'il existe des sulfures, qu'on doit considérer comme du sulfure de sodium, on peut les éliminer au moyen d'oxyde de cuivre en grains, exempt de soufre ou de sulfate de zinc. Dans la solution exempte de sulfure, on dose Na^2SO^3 et $Na^2S^2O^3$ par la méthode de Kolb que j'ai décrite dans la technologie de Dammer (tome I, p. 120) et que Lunge indique sous une forme un peu modifiée (*Taschenbuch fur Sodafabrikation*, p. 211). Les procédés de Kallmann et Spüller (*Chem. industrie*, **1887**, 323) et de Richardson et Aykroyd (*Journ. soc. chem. ind.*, **1896**, 172) ne paraissent pas s'être répandus. D'autres méthodes encore sont indiquées par Autenrieth et Windaus (*Zeits. anal. ch.*, **1898**, 290). W. Feld (*Chem. ind.*, **1898**, 372) et Dupré et Korn (*Zeits. angew. ch.*, **1902**, 225). On n'a donc que le choix des moyens de contrôle.

Pour doser séparément les sels d'ammoniaque et l'ammoniaque libre j'ai employé un procédé qui m'a été indiqué en 1883, par M. Thibaudier, chimiste à l'usine de soude de Sorgues, près Avignon.

Le procédé repose sur l'emploi d'alcool de poids spécifique à 0,8, dans lequel l'ammoniaque libre et le chlorure d'ammonium sont solubles, tandis que les carbonates et bicarbonates sont insolubles ou très peu solubles.

Voici donc comment je procède pour une analyse complète de bicarbonate :

Matières insolubles. — On fait bouillir avec de l'eau 300 grammes de bicarbonate, on filtre et on calcine faiblement le résidu, on obtient ainsi le poids de résidu calciné total. On le traite par l'acide chlorhydrique et on sépare le sable, l'argile et la silice par filtration. Dans le liquide on dose le fer et l'alumine par l'ammoniaque et le fer seul par réduction par le zinc, puis titrage. Dans le filtratum du fer et de l'alumine on dose la chaux par l'oxalate d'ammonium et la magnésie par le phosphate de soude.

Chlorures. — On dissout 100 grammes de bicarbonate dans de l'eau, on sursature d'acide azotique et on titre au nitrate d'argent, on obtient ainsi le chlore total.

Matières solubles. — On dilue à 1800 centimètres cubes une solution aqueuse de 300 grammes de bicarbonate.

On en sursature 300 centimètres cubes par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum, on calcule en Na^2SO^4 le poids de $BaSO^4$ obtenu.

On sursature 300 centimètres cubes par l'acide chlorhydrique et on précipite l'oxyde de fer et l'alumine par l'ammoniaque, on dose ensuite le fer seul par titrage. Le fer soluble est à l'état de sels de peroxyde, comme le montrent les réactions du ferrocyanure et du ferricyanure.

Dans le filtratum de la précipitation du fer on dose la chaux et la magnésie comme précédemment.

Dans 300 centimètres cubes de solution initiale, légèrement sursaturée d'acide sulfurique, on titre le sulfite de soude par l'iode et dans 300 autres centimètres cubes l'hyposulfite par une solution de manganèse. On oxyde 100 centimètres cubes de solution initiale par $KClO^3 + HCl$ et on précipite le soufre total (après s'être assuré que le liquide ne renferme pas de sulfure).

On titre directement 5 grammes de bicarbonate à l'acide normal, ce qui donne l'alcalinité totale. Sur 50 grammes on dose l'ammoniaque total par distillation avec de la soude.

On agite 20 grammes de bicarbonate avec de l'alcool de poids spécifique égal à 0,8 et on porte le volume du filtratum à 200 centimètres cubes et l'on en distille 100 centimètres cubes avec de la soude, ce qui donne AzH^3 de AzH^4OH et de AzH^4Cl. Dans les 100 centimètres cubes restant on dose le chlore au nitrate d'argent, ce qui donne le chlore équivalent à AzH^4Cl. Sur 20 grammes de bicarbonate on fait le dosage de gaz carbonique au moyen d'une solution ammoniacale de chlorure de baryum.

La teneur en eau est calculée par différence.

D'après cette méthode, j'ai analysé un bicarbonate très beau, fabriqué sans addition de sel, dans une usine autrichienne, et qui donnait aussi une soude très belle par calcination.

Sable, argile et SiO^2	= 0,0010 %		
Al^2O^3	= 0,0000 »		
Fe^2O^3	= 0,0015 »	= 0,025 % matières insolubles calcinées	
$CaCO^3$	= 0,0277 »		
$MgCO^3$	= 0,0028 »		
$NaHCO^3$	= 73,4437 »		
Na^2CO^3	= 1.2307 »	= 48,5 % Na^2CO^3 ; 40,26 » CO^2	
$(AzH^4)HCO^3$	= 2,2831 »		
$(AzH^4)^2CO^3$	= 0,0000 »	admis	= 0,6188 AzH^3 tot
AzH^3 Libre	= 0,1224 »		
AzH^4Cl	= 0,0161 »	= 0,023 % NaCl	
NaCl	= 0,0053 »		
Fe^2O^3	= 0,0070 »	soluble	
Al^2O^3, $CaCO^3$, Na^2S, Na^2SO^4	= 0,0000 »		
Na^2SO^3	= 0,0020 »	= 0,0186 % Na^2SO^4	
$Na^2S^2O^3$	= 0,0100 »		
$MgCO^3$	= 0,0130 »		
H^2O	= 22,8337 »		
	= 100,0000 %		

Le calcul de l'analyse s'effectue comme il suit :

AzH^3 total par distillation	0,6188 %
» » dans l'extrait alcoolique	0,1275 »
» à l'état de carbonate et de bicarbonate	0,4913 %
» total dans l'extrait alcoolique	0,1275 »
» à l'état de chlorure (AzH^4Cl trouvé = 0,0161 %)	0,0051 »
» libre	0,1224 %

De cette forte proportion d'ammoniaque libre, il faut conclure que tout le carbonate (ou le sesquicarbonate) d'ammonium s'est transformé en bicarbonate, forme plus stable qui se produit avec dégagement d'ammoniaque. Aussi a-t-on admis égale à 0 la teneur en $(AzH^4)^2CO^3$ et calculé en bicarbonate les 0,4913 % de AzH^3 carbonaté, ce qui donne 2,2831 % AzH^4HCO^3, renfermant 1,2716 % CO^2.

CO^2 à l'état de bicarbonate d'ammonium	1,2716 %
» » carbonate de magnésium	0,0070 »
Total	1,2786 %
CO^2 total trouvé	40,2600 »
» lié au sodium	38,9814 %

Or, pour 100 grammes de bicarbonate on a employé par titrage direct 933,96 c. c. H^2SO^4.

Centimètres cubes H^2SO^4 équivalant à AzH^4HCO^3	28,90
» » » » AzH^3	7,20
» » » » $MgCO^3$	0,31
» » » au total	36,41
» » » équivalant à Na^2O	897,55

Or, on a

$$x \ \% \ NaHCO^3 \text{ renferment } \frac{44}{84} x \text{ gr. } CO^2 \text{ et saturent } \frac{1\,000}{84} x \text{ c.c. acide normal}$$

$$y \text{ » } Na^2CO^3 \quad \text{»} \quad \frac{44}{106} y \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \frac{1\,000}{106} y \quad \text{»}$$

D'où l'on déduit les équations :

$$\frac{44}{84} x + \frac{44}{106} y = 38{,}9814$$

$$\frac{1\,000}{84} x + \frac{1\,000}{106} y = 897{,}55$$

d'où l'on déduit :

$$x = 73{,}4437 \ \% \ NaHCO^3 \qquad y = 12307 \ \% \ Na^2CO^3$$

Il est probable que le carbonate n'existe pas comme tel, mais à l'état de sesquicarbonate. Pour déterminer directement de petites quantités de carbonate dans le bicarbonate, Kuhlmann (*Arch. Pharm.*, CCXXV, 72) a proposé l'acide rosolique qui n'est pas coloré par $NaHCO^3$ mais qui devient rouge pourpre en présence de 1-4 % Na^2CO^3.

On rejette la détermination pharmaceutique à l'aide de phénolphtaléine comme trop sensible. Les méthodes que nous venons d'indiquer peuvent également être employées pour les eaux-mères et pour les saumures ammoniacales. La séparation par l'alcool demanderait à être plus étudiée dans ce cas. Je n'ai, moi-même, pas eu le temps de l'étudier ; il faut ajouter l'alcool au liquide jusqu'à ce que le bicarbonate d'ammoniaque se précipite en fines aiguilles.

Il serait à désirer qu'on fasse et qu'on publie des analyses du bicarbonate et des eaux-mères aux diverses températures auxquelles on le précipite. Les températures les plus importantes sont comprises entre 28° et 32°, mais il serait bon d'étudier l'intervalle complet de 20° à 35°, de degré en degré, en maintenant constante la composition de la saumure ammoniacale et en opérant sous une pression de 1,8 atm. Le champ de ces recherches est étendu et l'on peut considérer les publications de Fedotieff et de Meyerhoffer comme de bons travaux préparatoires.

Le bicarbonate préparé par tous les systèmes renferme des matières empyreumatiques qui le rendent impropre à un emploi direct. L'élimination de ces produits ne semble pas même possible par la calcination seule. Tous les essais de fabrication du bicarbonate commercial appartiennent donc à l'industrie des produits secondaires de la soude à l'ammoniaque. Je ne sais ce que vaut, sur ce point, le brevet anglais 14985 de 1894, pris par E. Solvay.

2. *Calcination.* — Pour obtenir la soude Solvay à partir du bicarbonate il faut le calciner, le bicarbonate se transforme ainsi en carbonate anhydre :

$$2NaHCO^3 = Na^2CO^3 + H^2O + CO^2$$

On sait que cette réaction a lieu déjà à une assez basse température, mais pour éliminer totalement l'eau, il faut chauffer jusqu'à 300° et plus.

Pendant la calcination, tout le sel ammoniac contenu dans le bicarbonate réagit d'après l'équation

$$NaHCO^3 + AzH^4Cl = NaCl + AzH^4,HCO^3$$

et le bicarbonate d'ammoniaque, dissocié ou non, se volatilise, le chlorure de sodium reste dans le carbonate et en abaisse le titre. L'opération de la calcination présente de grandes difficultés mécaniques et nombre de brevets ont été pris pour y remédier.

On peut effectuer la calcination en une opération, comme dans les chaudrons de Thelen, au prix d'une forte usure des appareils, ou en deux phases, en desséchant d'abord le bicarbonate qu'on calcine ensuite très facilement. Dans les autres fabriques on employait surtout la première méthode ; dans les usines Solvay-Mond, la seconde jusqu'à l'introduction des chaudrons Thelens.

3 *Bicarbonate desséché.* — On dose le bicarbonate desséché à 100° exactement comme le bicarbonate humide. Il constitue une masse blanche friable. A Northwich, le 24 juillet 1880, on y trouvait en moyenne :

82,5 % Na^2CO^3
0,5 » NaCl

il était donc composé, en négligeant la faible proportion d'eau de

46,0 % $NaHCO^3$
53,5 » Na^2CO^3
0,5 » NaCl

Dans l'usine autrichienne, au printemps de 1885, la composition moyenne était :

72 — 76 % Na^2CO^3
0,02 — 0,08 » AzH^3
0,10 — 0,15 » NaCl

Prises au hasard, nous trouvons, le 19 février 1885, les analyses suivantes :

	Bicarbonate humide	Bicarbonate desséché
Na^2CO^3	48,60 %	76,80 %
AzH^3	1,46 »	0,10 »
NaCl	0,04 »	0,16 »

Il y a eu une transformation notable de sel ammoniac en chlorure de sodium. Ce bicarbonate devait avoir été mal lavé.

Au printemps de 1887, dans la même usine, on trouvait, dans le bicarbonate desséché :

70 — 72 % Na^2CO^3
0,01 » AzH^3
0,10 » NaCl

Pour déterminer rapidement, sans dosage de CO^2, les proportions de bicarbonate et de carbonate, on ajoute une solution normale de soude exempte de carbonate jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne dans une solution de nitrate d'argent un précipité brun. Voici deux analyses effectuées ainsi :

Titre = 71,4 % Na^2CO^3
$NaHCO^3$ = 79,25 % = 50,3 % Na^2CO^3
Na^2CO^3 = 21,10 »

Titre = 79,25 % Na^2CO^3
$NaHCO^3$ = 68,8 % = 43,4 % Na^2CO^3
Na^2CO^3 = 29,4 »

Sur les nouveaux progrès du procédé des chambres de plomb.

Par **M. Th. Meyer.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1906**, p. 523.)

La conférence faite à Brême par F. Lüty, sur les récents progrès du procédé des chambres de plomb et leur influence sur l'économie de la fabrication de l'acide sulfurique (1), a motivé l'apparition d'un grand nombre d'articles sur ce sujet. Le système des chambres tangentielles ayant été mis en cause à plusieurs reprises, je me vois obligé de prendre part à la discussion...

... Sans vouloir m'occuper encore de la question de l'emplacement le plus avantageux du ventilateur, je dois dire que dans les chambres tangentielles en particulier, la meilleure place à lui donner est en avant des chambres. Pour la bonne circulation des gaz, il est nécessaire que les gaz soient refoulés dans les chambres et non qu'ils soient aspirés. L'effet de cette circulation des gaz peut être considérablement accru en diminuant la section des tubes tangentiels, ce qui a pour effet d'accroître proportionnellement la vitesse du courant gazeux. J'estime qu'une certaine surpression est avantageuse, non pas pour produire une plus grande condensation des gaz, mais uniquement pour assurer leur circulation rationelle. Une pression de quelques millimètres d'eau suffit pour assurer ce résultat. Je suis d'accord avec Rabi, Neumann, Hartmann et Benker pour penser qu'une aussi faible différence de pression ne peut influencer d'aucune façon sensible la quantité d'acide fabriqué.

Je suis d'avis avec G. Schliebs que la meilleure place à donner au ventilateur est de le mettre entre la terre de Glover et la première chambre. Il est vrai que cette solution oblige à mettre une double canalisation pour amener les gaz pris au sommet du Glover au niveau du sol et les ramener en haut des chambres. Il ne serait, en effet, pas facile d'installer le ventilateur à plusieurs mètres au-dessus du sol. Mais ceci n'est pas un inconvénient, car il n'y a que des avantages à ce que les gaz sortant du Glover soient modérément refroidis avant d'arriver au ventilateur et à la première chambre. La température des gaz n'est jamais assez élevée pour s'opposer à l'emploi d'un ventilateur en grès et je préfère cette matière au plomb antimonié, d'une part parce qu'elle est inattaquable par l'acide et de l'autre parce que l'acide obtenu est plus pur. J'ai employé pendant longtemps un ventilateur Siegfried pour une autre application qui exigeait qu'il fût porté à 75° quatre fois par 24 heures par des gaz chauds, puis abandonné au refroidissement à 20°. Le ventilateur Triethjof décrit par Plath est encore plus résistant, paraît-il, et peut supporter une température de 100°.

Si l'on compare un ventilateur placé entre les fours et le Glover et un autre placé entre le Glover et les chambres, on voit que ce dernier jouit des avantages suivants :

1° Le volume de gaz à transporter est sensiblement plus faible ; le ventilateur exige par conséquent moins de force ;

2° L'acide azotique étant déjà mélangé aux gaz, le ventilateur fonctionne par lui-même comme un producteur d'acide. La quantité d'acide qui s'y forme est loin d'être négligeable.

3° Le passage des gaz à travers le ventilateur entraîne une certaine perte de chaleur. Celle-ci est utile à la suite du Glover, tandis qu'elle est nuisible si elle se produit avant le Glover. En effet, la quantité de vapeurs nitreuses que les gaz peuvent entraîner est d'autant plus grande qu'ils sont plus chauds et l'on sait que l'augmentation de cette quantité a pour effet d'activer la production d'acide sulfurique.

Neumann et Lunge ont signalé les inconvénients inhérents à une production trop intensive. D'après Lunge, les chambres de plomb sont d'autant plus rapidement mises hors de service qu'on y introduit plus d'acide azotique et qu'on y produit plus d'acide sulfurique. Tout en reconnaissant le bien fondé de ces observations je suis d'avis avec Niedenführ que la durée des chambre, peut être considérablement prolongée par une bonne direction de la fabrication. Mais je ne crois pas que le construction de Niedenführ, qui ne présente aucune particularité ni aucun progrès réel, permette de soutenir longtemps sans inconvénients une production aussi intense que celle qu'indiquent Lüty et Niedenführ. J'accorde cependant que l'emploi de chambres de 14 mètres de hauteur est une condition favorable (2). La destruction du plomb est surtout provoquée par l'action des vapeurs nitreuses et de l'acide sulfurique nitreux, tandis que l'acide étendu des chambres (50° Bé à 15°) exempt de composés azotés n'attaque pour ainsi dire pas le plomb à la température régnant dans les chambres. Or, dans les chambres tangentielles, l'introduction de l'eau ou de la vapeur est réglée de telle façon que toute la paroi intérieure de ces chambres est humectée d'un acide plus étendu que celui qui se forme au milieu, et presque exempt de composés azotés. Le plomb se trouve ainsi protégé de l'action de l'acide azoteux. Cette circonstance permet d'augmenter considérablement la production des chambres tangentielles sans qu'il en résulte d'inconvénient pour leur durée.

---

(1) *Monit. Scient.*, **1906**, p. 690.

(2) Il faut remarquer que la chambre de Niedenführ de 14 × 14 × 6 mètres = 1 176 mètres cubes exige 830 mètres carrés de plomb (soit 706 décimètres carrés par mètre cube), tandis qu'une chambre ronde de 14 mètres de hauteur et 10,35 de diamètre (1 176,3 m. c.) n'exige que 710 mètres carrés de plomb.

Sur la concentration de l'acide sulfurique.

Par **MM. E. Hartmann et F. Benker.**

(*Zeitschrift für augewandte Chemie*, **1906**, p. 564.)

Nous avons déjà publié il y a quelques années (1) un travail sur la concentration de l'acide sulfurique en général et sur le système de concentration imaginé par l'un de nous. Ce système ayant subi quelques importantes améliorations depuis cette époque, nous nous proposons de revenir sur cette question.

L'avantage essentiel du procédé Benker est la grande surface d'évaporation qu'offre la disposition des capsules en cascade. Pour accroître encore celles-ci, nous avons porté à 24 le nombre de capsules de chaque cascade qui était précédemment de 20. L'installation ordinaire actuelle comprend en tout 48 capsules.

Pour activer encore l'évaporation, les bassines en terre réfractaire servant à protéger les capsules en porcelaine de l'action directe du feu, sont actuellement d'une épaisseur moins grande et percées d'un plus grand nombre de trous.

Les carneaux placés en dessous des capsules ont été élargis en vue de faciliter le tirage, et par suite d'accélérer l'évaporation. Les quatre foyers employés précédemment ont été remplacés par un foyer unique pour chaque cascade dont la grille mesure 800 millimètres sur 380 millimètres. Ce grand foyer qui a été reconnu avantageux pour l'évaporation principale fournit un excès de chaleur utilisé pour la première partie de la concentration. Dans quelques nouvelles installations, nous avons utilisé cet excès de chaleur, en dirigeant les gaz encore chauds sous les bassines en plomb alimentées d'acide des chambres. Nous avons ainsi réussi à préserver les bassines en plomb d'une usure prématurée tout en réalisant une meilleure utilisation de la chaleur. L'acide peut être amené par ce moyen à marquer 61-62° Bé à la sortie des appareils en plomb, ce qui permet d'accroître la production totale en acide à 66°.

De plus, la grande surface de la grille du foyer unique utilisé permet de se servir de houille comme combustible, tandis qu'avec les foyers multiples on ne pouvait employer que le coke.

L'installation d'une voûte de protection au dessus des quatre dernières capsules en porcelaine, lesquelles sont placées elles-mêmes au-dessus du foyer, permet d'obtenir dans celles-ci une évaporation très tranquille mais intense. La surface de l'acide ne présente aucun bouillonnement et les vapeurs formées se dégagent rapidement par le conduit de cheminée placé au-dessus des cascades ; elles sont ainsi conduites au dispositif de condensation. L'évaporation de l'eau s'effectuant sans bouillonnement de l'acide, il n'y a pas formation de gouttelettes ; on évite ainsi que l'acide ne soit dilué par la chute des gouttes condensées sur les parois des canaux en lave de Volvic, comme cela se produisait dans nos premiers appareils. Grâce à l'emploi de la voûte de protection, nous pouvons obtenir couramment des l'acide renfermant 98 et même 99 % de monohydrate, tandis que les anciens appareils ne permettaient pas d'obtenir de l'acide à plus de 97·98 %. La voûte a pour effet d'éviter l'ébullition vive de l'acide et, par suite, la dissociation exagérée qui met de l'eau en liberté, laquelle se dissout dans l'acide et le dilue.

Nous avons cherché à remplacer les capsules en porcelaine par des récipients confectionnés avec une masse céramique spéciale dénommée « Korund » qui doit posséder une résistance considérable aux variations brusques de température. Cette masse a été l'objet d'une conférence faite le 28 mai 1904, par le Dr Buchner, à l'occasion de la visite de la fabrique de produits céramiques de Friedrichsfeld (Bade). Mais ces essais ne nous ont donné aucun résultat satisfaisant.

Par contre, nous avons obtenu des résultats favorables pour certaines applications avec les capsules en *Neutraleisen* fabriquées à Kattowitz par la société anonyme Ferrum. Il est à regretter que cette maison ait cessé la fabrication de ce produit. susceptible de nombreuses applications dans l'industrie chimique. L'inventeur du *Neutraleisen*, M. W. Strzoda, nous a fait connaître que la fabrication de celui-ci serait désormais confiée aux établissements Hubertushütte (Haute-Silésie).

Jusqu'à maintenant, nous employons exclusivement des capsules en porcelaine qui proviennent en majeure partie de la maison W. Haldenwanger de Charlottenbourg. Mais la durée de ces capsules est considérablement prolongée par le procédé employé actuellement pour les placer dans les récipients en terre réfractaire qui les protègent de l'action directe du feu. Autrefois, le bord supérieur de ces dernières était garni d'un mastic formé de silicate de soude et d'amiante sur lequel on appuyait fortement la capsule en porcelaine. Ce mastic durcissait complètement sous l'influence de la chaleur, mais il avait le désavantage de fixer la capsule dans une position immuable. La porcelaine ne pouvant se dilater et se contracter librement sous l'influence de la chaleur, il arrivait souvent que les capsules cassaient précisément à cet endroit. Nous avons supprimé cette cause d'accident en interposant une simple couche de fibres d'amiante sèche entre le récipient en terre réfractaire et la capsule en porcelaine. Dans ces conditions, on ne remplace qu'une capsule tous les cinq ou six mois ; celle-ci valant 6 fr. 50 environ, la dépense de ce fait n'est guère que de 0 fr. 007 par 100 kilogrammes d'acide à 66° obtenu, tandis qu'elle était de 0 fr. 025 en 1903

Les 24 plaques en lave de Volvic disposées à la partie supérieure du canal, en vue de permettre le remplacement éventuel des capsules de porcelaine, sont placées latéralement dans notre nouvelle construction. Elles sont ainsi plus faciles, à enlever et il n'y a pas à craindre que l'acide contenu dans les capsules soit souillé par la chute de débris de mastic. Les gaz ne peuvent plus se dégager à l'intérieur lorsqu'on remplace une capsule, car le tirage qui règne dans le canal n'est pas interrompu malgré l'ouverture pratiquée sur la paroi latérale.

---

(1) *Zeits. ang. Chem.*, **1903**, 16, N° 48 et *Monit. Scientif.*, **1904**, p. 369.

Sur les deux côtés de la maçonnerie extérieure, on a ménagé trois petits regards placés au-dessous de la 6e, de la 12e et de la 18e capsule. Une petite cavité creusée sur la paroi inférieure du canal par lequel se dégagent le produit de la combustion recueille l'acide qui pourrait s'écouler. On a ainsi le moyen de constater facilement et rapidement la rupture d'une capsule et de déterminer exactement laquelle est à remplacer. La rupture d'une des six dernières capsules se reconnaît à l'apparition de l'acide sulfurique qui s'observe par un regard placé à la partie antérieure de l'appareil.

Nous avons aussi apporté quelques modifications à la condensation des vapeurs acides de façon à exclure toute possibilité de dégagement hors du récupérateur.

Le plus grand avantage de notre procédé de concentration consiste toujours dans les faibles frais de première installisation qu'il nécessite eu égard à la grande production que l'on peut obtenir. On peut préparer annuellement 2 100 à 2 300 tonnes d'acide à 92-93 %, 1 500 à 1 600 tonnes d'acide à 95-97 %, 1 200 à 1 300 tonnes d'acide à 97-98 % ou enfin 1 000 à 1 100 tonnes d'acide à 98-99 %.

Le prix d'une installation complète de concentration, y compris la concentration préalable et l'installation pour la condensation de l'acide distillé et le refroidissement de l'acide à 66° Bé s'élève à 14 000 ou 15 000 francs. Ce prix correspond à 0 fr. 10 environ par 100 kilogrammes d'acide à 92-93 % si l'on admet que l'amortissement de l'installation et l'intérêt du capital engagé représentent 15 %.

La dépense de combustible est également très réduite : elle est de 15 à 17 % pour l'acide à 92-93 %, 24 à 25 % pour l'acide à 95-97 %, 25 à 27 % pour l'acide à 97-98 % et 27 à 30 % pour l'acide à 98-99 %. Tous ces chiffres sont établis en supposant que l'on parte de l'acide des chambres à 53° Bé.

Il existe actuellement 64 installations en fonctionnement qui se répartissent ainsi : 21 en France, 11 en Allemagne et autant en Autriche-Hongrie, 7 en Espagne, 4 en Suède et 4 en Russie, 2 aux Etats-Unis et 2 en Belgique, 1 en Algérie et 1 en Australie. 16 autres installations sont en construction à savoir : 6 en Autriche-Hongrie, 4 en Allemagne, 2 aux Etats-Unis et en Russie, 1 en Suède et 5 en Angleterre.

Parmi les autres procédés de concentration de l'acide sulfurique, nous devons citer celui de L. Kesler (*D. R. P.* 122 267) et celui de Krell (*D. R. P.* 83 540 et 108 532).

Le procédé Kesler est tombé dans le domaine public. On sait qu'il consiste à faire couler l'acide en couche d'épaisseur appropriée dans une cuve ouverte et de faire arriver à sa surface les gaz d'un foyer. Un dispositif permet de condenser les vapeurs acides entraînées par le gaz ; le produit condensé est ajouté à l'acide à concentrer.

Ce dispositif qui a obtenu le grand prix à l'Exposition universelle de 1900 a trouvé un bon accueil en Anglelerre et sur le continent. D'après les communications qui nous ont été faites, il présente, à côté de grands avantages, l'inconvénient de nécessiter une très grande consommation de combustible. De plus, la condensation des dernières traces d'acide distillé est difficile. Enfin, l'appareil Kessler ne permet pas d'obtenir des acides très concentrés contenant plus de 95 % de monohydrate.

Le procédé Krell est basé sur l'emploi du plomb fondu pour transmettre la chaleur au récipient de distillation, lequel est généralement un tube de fonte. Cette disposition fournit également de très bons résultats et nous connaissons par exemple une fabrique rhénane qui emploie une pareille installation depuis plusieurs années et qui produit 10 tonnes d'acide à 66° (93 à 94 % de monohydrate) par 24 heures à l'aide d'un appareil double. L'appareil de Krell est surtout avantageux pour la régénération des acides résiduels, tandis qu'il ne convient guère pour la fabrication d'acide commercial incolore et limpide.

L'appareil de la Clayton Aniline Co de Manchester (*D. R. P.* 123 609) a été adopté par plusieurs fabriques et entre autres, si nous sommes bien renseignés, par les fabriques allemandes. Le procédé consiste à introduire l'acide à concentrer possédant une densité convenable en courant continu au milieu et à la surface d'une grande quantité d'acide à 90-93 % contenu dans un grand récipient en fonte. On retire en même temps, d'une façon continue, de l'acide concentré par le fond d'un récipient de façon à ce que le niveau du liquide reste à peu près constant. Nous pensons que la dépense de combustible doit être assez élevée et nous croyons en outre qu'il est bien difficile d'obtenir ainsi un acide très concentré et limpide.

Nous ne possédons pas de nouveaux délails sur le procédé de Zanner (*D. R. P.* 134 661) ; le fait que les appareils à concentration dépendent des fours de grillage et inversement n'est pas sans présenter de grands inconvénients. Le procédé de Kaufmann et Co ne semble pas encore avoir reçu d'application pratique.

Les appareils de Guttmann (*D. R. P.* 109 247), ceux des ateliers de construction Zeitz (*D. R. P.* 99 768) et ceux de la maison Frederking (132 677) ne semblent pas non plus avoir reçu la sanction de la pratique.

En terminant, nous devons dire quelques mots d'un nouveau procédé de concentration imaginé par A. Gaillard, de Barcelone, et pour lequel des brevets ont été demandés en plusieurs pays.

Ce procédé consiste à mettre des gaz chauds avec de l'acide sulfurique pulvérisé au milieu d'une tour complètement vide. Les gaz chauds produits par la combustion du coke pénètrent dans la tour par la partie inférieure, tandis que l'acide sulfurique arrive par le haut. Kesler de Clermont-Ferrand, a d'abord appliqué un procédé analogue mais il a dû l'abandonner bien qu'il ait constaté que dans ces conditions la concentration complète pouvait s'effectuer au-dessus de 200°. Après plusieurs essais infructueux, Kesler a dû abandonner ce moyen de mise en contact de l'acide avec les gaz chauds pour avoir recours au procédé connu.

Il est à supposer que Gaillard est parvenu à éviter ces difficultés par une construction appropriée de sa tour qui est en lave de Volvic. L'inventeur affirme ce fait et assure que son appareil produit 5 000 à 7 000 kilogrammes d'acide à 92 % ou 15 à 20 000 kilogrammes d'acide à 60° Bé en partant d'acide à 59° Bé. La dépense de coke serait de 8 à 10 kilogrammes dans le premier cas de et 3,5 kil. dans le second pour 100 kilogrammes d'acide.

CORPS GRAS

Contribution à l'étude de l'huile de sésame.

Par **M. Hans Kreis.**

(*Chemiker Zeitung*, t. XXVII, p. 1030.)

I. — Sur une partie constitutive jusqu'ici inconnue de l'huile de sésame

Dans une conférence faite à la Société d'histoire naturelle de Bâle (1) sur les réactions de coloration des huiles grasses, j'ai montré que certaines huiles de sésame renferment des substances phénoliques qui donnent une coloration verte lorsqu'on mélange l'huile de sésame avec de l'acide chlorhydrique de 1,19 de densité, et une huile préalablement exposée à l'action des rayons directs du soleil. La présence de ces substances phénoliques a été décelée en traitant l'huile par une émulsion d'acide diazonaphtionique et ajoutant ensuite de l'alcali. Il y a eu formation d'une couleur azoïque.

L'étude plus approfondie de cette réaction a démontré qu'elle ne réussissait qu'avec certaines sortes d'huile de sésame. Mais, en même temps, j'ai constaté qu'entre les huiles qui fournissent la couleur azoïque et celles qui ne la fournissent pas, il y a une différence très caractéristique : les premières se colorent, par l'acide nitrique (1,4), en vert émeraude, les dernières en rouge orangé. Pour plus de brièveté, je désignerai par la lettre V les huiles de sésame qui se colorent en vert, et par la lettre R celles qui se colorent en rouge sous l'action de l'acide nitrique.

J'ai tout d'abord cherché à isoler la substance phénolique qui fournit la couleur azoïque, après avoir réussi à accumuler 2 kilogrammes environ d'huile de sésame V, mais je n'ai pu y arriver, la quantité de cette substance étant minime dans l'huile de sésame. Les expériences instituées à ce sujet ont cependant eu pour résultat de débarrasser complètement l'huile V du phénol en question. Elles ont, en outre, révélé quelques faits que je crois intéressant de relater. Il convient d'abord de décrire les expériences qui avaient pour but d'isoler la substance phénolique.

A. — 10 grammes d'huile de sésame V ont été distillés dans un courant de vapeur, et le liquide distillé a été recueilli par portions de 5 centimètres cubes, et essayé au moyen d'acide diazonaphthionique. Même après une distillation prolongée, le liquide distillé ne renfermait pas de phénol.

B. — Par contre, l'eau condensée dans le ballon à distillation sous la couche d'huile a donné une forte réaction avec l'acide diazonaphthionique. Il y avait donc possibilité d'extraire le phénol en agitant l'huile avec de l'eau.

100 grammes d'huile ont été agités d'abord avec 1 litre, ensuite deux fois avec 250 centimètres cubes d'eau distillée et froide pendant 15 minutes, les extraits aqueux réunis ont été filtrés et épuisés par l'éther. En évaporant l'extrait éthéré, j'ai obtenu une petite quantité d'un corps huileux qui a donné, avec l'acide diazonaphthionique, une matière colorante rouge. L'huile épuisée par l'eau contenant encore toujours des substances phénoliques, le procédé a dû être abandonné comme étant peu efficace.

C. — Le résultat a été un peu meilleur lorsque l'huile de sésame V a été épuisée par l'alcool. Volumes égaux d'huile et d'alcool ont été agités pendant 15 minutes, et l'opération a été répétée jusqu'à ce que l'huile ne donnât plus de réaction avec l'acide diazonaphthionique. Il faut épuiser l'huile cinq à six fois par l'alcool pour arriver à ce résultat. Les extraits alcooliques réunis ont été distillés pour chasser l'alcool, les résidus huileux ont été épuisés par l'eau, et la solution aqueuse filtrée a été épuisée par l'éther. Des quantités insignifiantes de phénol ont été obtenues de cette manière.

D. — 10 grammes d'huile de sésame V ont été saponifiés, les acides gras ont été mis en liberté au moyen d'acide sulfurique et le tout a été distillé dans un courant de vapeur. Contre toute attente, la portion distillée contenait du phénol, tandis que la distillation de l'huile non saponifiée ne donnait point de phénol. Cette observation m'a donné l'idée de reprendre ma première expérience de distillation, mais en ajoutant, cette fois, de l'acide sulfurique étendu (10 °/₀) à l'huile. En effet, la portion distillée ainsi obtenue renfermait des substances phénoliques. Mais, avec ou sans saponification préalable, les quantités de ces substances étaient tellement petites que ce procédé, pour isoler celles-ci, a dû également être abandonné.

Jusqu'à nouvel ordre, le traitement de l'huile de sésame V par l'alcool doit être considéré comme la meilleure méthode pour l'extraction des phénols qu'elle contient. Mais, en même temps que les phénols, l'alcool extrait des acides gras qui ne peuvent plus être éliminés du résidu obtenu en évaporant l'extrait alcoolique.

Il semble qu'avec les moyens de laboratoire actuellement en usage, l'extraction des phénols en quantité suffisante pour l'étude complète de ces corps soit à peu près impossible. Toutefois, après beaucoup de peines, j'ai obtenu quelques gouttes d'une substance huileuse avec laquelle j'ai fait les expériences suivantes, soit en solution aqueuse, soit en solution éthérée.

L'eau de brome n'a pas produit de précipité en solution aqueuse. L'addition de chlorure ferrique à la solution aqueuse provoque une coloration violette. La substance à laquelle est due cette coloration

(1) *Chem.-zeit.*, XXVII, p. 316.

est soluble dans l'éther. Lorsqu'on traite la solution aqueuse par l'acide diazonaphthionique et un alcali, il y a formation d'une matière colorante diazoïque. Celle-ci teint en rouge la laine en bain acide, et se dissout, dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration violette. En solution aqueuse, la couleur devient jaunâtre par l'addition d'un acide étendu, bleuâtre par l'addition d'un alcali. En solution ammoniacale, la matière colorante est décolorée par la poudre de zinc.

Bien que l'eau bromée n'ait pas fourni le précipité caractéristique des phénols, la formation d'une matière colorante avec l'acide diazonaphthionique tend à montrer que la substance extraite de l'huile de sésame au moyen d'alcool est bien de nature phénolique. Je propose de désigner cette substance non encore isolée par le nom de *sésamol*.

La question de savoir si le sésamol est identique avec l' « huile rouge » ne saurait encore être tranchée. Mais il paraît certain que le sésamol est la substance à laquelle est due la réaction de Behrens, ainsi que la coloration verte par l'acide nitrique, coloration que j'ai été le premier à constater. L'huile de sésame épuisée par l'alcool ne donne plus aucune de ces deux réactions. Mais si l'on ajoute à l'huile de sésame R quelques gouttes de sésamol en solution éthérée, elle prend une belle coloration verte en présence d'acide nitrique.

Lorsqu'on traite des huiles exposées à l'action de la lumière par l'acide chlorhydrique (1,19) et le sésamol, on obtient la même coloration verte qu'avec l'acide chlorhydrique et l'huile de sésame fraîche. Il en résulte que le sésamol est la partie constitutive de l'huile de sésame qui détermine la réaction de Bishop et celle de Bishop-Kreis.

En examinant un grand nombre d'huiles de sésame R, j'ai constaté que certaines d'entre elles ne donnaient pas trace de matière colorante rouge avec l'acide diazonaphthionique, tandis que d'autres donnaient une coloration très faible. Ces sortes d huiles fournissent aussi la matière colorante diazoïque après avoir été distillées dans un courant de vapeur en présence d'acide sulfurique étendu. Ceci tend à montrer que toutes les huiles de sésame renfermeraient du sésamol et que, dans les huiles R, celui-ci se trouverait sous une forme qui l'empêche de se combiner avec l'acide diazonaphthionique. L'expérience avec l'acide sulfurique étendu suggère l'idée que, dans l'huile de sésame, le sésamol existerait sous forme d'un glucoside. Mais, jusqu'à présent, je n'ai pas encore réussi à déceler la présence de glucose dans cette huile. Des expériences ultérieures ont, en effet, démontré que toutes les huiles de sésame renferment du sésamol qui est mis en liberté par une courte ébullition avec l'acide sulfurique étendu (10 $^0/_0$), ou par agitation avec l'acide chlorhydrique (1,19) à froid.

La question se pose de savoir si le sésamol est une partie constitutive normale de l'huile de sésame, ou s'il constitue une impureté accidentelle qui est introduite dans l'huile de sésame pendant la fabrication ou l'emballage. Il était donc important de déterminer si le sésamol préexiste dans la graine de sésame.

Etant donné que l'huile que j'ai préparée dans mon laboratoire, en épuisant la graine de sésame par l'éther, a donné la réaction à la matière colorante diazoïque au même titre que les huiles du commerce, il est acquis que le sésamol est bien une partie constitutive normale de l'huile de sésame.

La raison pour laquelle certaines huiles de sésame du commerce donnent directement la réaction à la couleur diazoïque m'est encore inconnue. Mais je crois qu'on ne risquerait pas de se tromper beaucoup en disant que ces huiles ont subi un traitement par un acide. En effet, les huiles de sésame R se comportent, après ébullition, avec l'acide sulfurique étendu, ou, après traitement, avec l'acide chlorhydrique (1,19), exactement comme les huiles V, c'est-à-dire qu'elles donnent une coloration verte par l'acide nitrique (1,4). Ceci nous explique aussi la nature de la réaction de Behrens : l'acide sulfurique concentré du réactif de Behrens met en liberté le sésamol qui donne alors, avec l'acide nitrique, la coloration verte que l'on sait.

L'essai à l'acide diazonaphthionique doit être opéré comme il suit :

5 centimètres cubes d'huile de sésame sont agités avec 5 centimètres cubes d'une suspension aqueuse d'acide diazonaphthionique (0,1 $^0/_0$) et le mélange est ensuite traité avec une lessive de soude caustique en excès. Avec les huiles de sésame V, il y a formation immédiate de matière colorante, tandis que les huiles R ne donnent qu'une faible coloration rouge. Pour déceler la présence de sésamol dans l'huile de sésame ordinaire, on en agite, pendant 1 minute, 5 centimètres cubes avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique (1,19), on alcalinise au moyen de 2 à 3 centimètres cubes de soude caustique (40 $^0/_0$), on laisse refroidir et ajoute 5 centimètres cubes de suspension aqueuse d'acide diazonaphthionique.

II. — Sur une nouvelle réaction de l'huile de sésame

En 1863, Hauchecorne [1] découvrait, dans le peroxyde d'hydrogène, un réactif pour déceler la présence d'adultérants dans l'huile d'olive. Cette découverte reposait sur une erreur, puisque l'année suivante Hauchecorne annonçait que le peroxyde d'hydrogène devait être remplacé par l'acide nitrique concentré. En effet, en agitant différentes huiles avec le peroxyde d'hydrogène, on n'obtient aucune réaction de coloration. Une coloration se produit par contre lorsqu'on agite de l'huile de sésame avec de l'acide sulfurique à 75 $^0/_0$, additionné d'une petite quantité de peroxyde d'hydrogène. Par une série d'expériences, je me suis assuré que la réaction s'effectuait le mieux en opérant comme il suit :

Dans un tube à essai, on agite 5 centimètres cubes d'huile de sésame avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique (75 $^0/_0$) et 0,3 c. c. de peroxyde d'hydrogène à 3 $^0/_0$. Au bout de peu de temps, il se produit une coloration vert olive très intense. Par l'addition d'eau, la coloration vire au jaune clair avec fluorescence verte. La réaction se produit encore avec des mélanges qui ne renferment que 5 $^0/_0$ d'huile de sésame. L'huile d'olive, l'huile de coton, l'huile d'arachides, l'huile de pavot, l'huile d'amande,

(1) *Zeitsch. anal. Chem.*, t. II, p. 443.

l'huile de noyaux de pêche, l'huile de lin et l'huile de ricin ne donnent avec ce réactif aucune coloration appréciable.

La réaction qui vient d'être décrite présente quelque analogie avec la réaction à l'acide vanado-sulfurique décrite par Bellier.

Dosage de la matière insaponifiable dans l'huile de lin.

Par **M. C. Niegemann.**

(*Chemiker Zeitung*, XXVIII, p. 97.)

Le dosage de la matière insaponifiable a servi de prétexte à nombre d'assertions erronées en ce qui concerne la qualité de l'huile de lin. D'une part, les publications relatives à cette question sont peu nombreuses et reposent sur des analyses encore moins nombreuses ; d'autre part, le dosage de la matière insaponifiable présente certaines difficultés techniques qui n'encouragent pas le chimiste à recourir à ce moyen d'analyse. Les données de Benedikt-Ulzer (IVe édition, p. 573) sont basées tout au plus sur une vingtaine d'analyses, comme me l'a fait connaître l'auteur lui-même.

Pour remédier, autant qu'il est en mon pouvoir, à cet état de choses, je me propose de publier ici les résultats du dosage de la matière insaponifiable dans un grand nombre d'huiles de lin qui ont été analysées dans mon laboratoire et reconnues pures. Tout cas douteux a été soigneusement éliminé. Les analyses ont été effectuées pendant les deux dernières années. Elles comprenaient la détermination de la densité, de l'indice d'iode, de l'indice de saponification et de la matière insaponifiable.

Dans le tableau suivant, j'ai consigné les résultats obtenus :

Provenance de l'huile	Densité	Indice d'iode	Indice de saponification	Matière insaponifiable
1. Azon.	0,4325	177,3	184,8	2,15 %
2. La Plata . . .	0,9330	180,47	198,02	1,12 »
3. »	0,9340	161,55	191,78	0,924 »
4. Azon. . . .	0,9315	175,07	192,3	1,22 »
5. La Plata . . .	0,9330	173,26	191,78	1,19 »
6. » . . .	0,9320	172,90	196,3	0,74 »
7. Azon	0,9290	178,4	181,2	0,995 »
8. »	0,9325	169,85	187,0	0,834 »
9. »	0,9325	169,9	182,26	0,865 »
10. Inconnue . . .	0,9300	171,91	193,06	1,97 »
11. » . . .	0,9305	172,07	194,18	2,06 »
12. La Plata . . .	0,9290	176,44	196,01	1,316 »
13. » . . .	0,9299	170,41	192,40	1,325 »
14. » . . .	0,9290	170,07	189,85	1,382 »
15. » . . .	0,9275	166,99	184,20	1,26 »
16. » . . .	0,9290	169,43	185,20	1,919 »
17. » . . .	0,93175	176,24	190,87	1,649 »
18. Indes orientales.	0,9305	170,96	186,72	1,15 »

Les densités ont été déterminées au moyen du picnomètre de Gintl, et les indices d'iode par la méthode de Hübl. La durée de l'action de la solution iodée a été de 6 heures, l'excès d'iode s'est élevé à 75 %. La solution d'iode a été mélangée 12 à 14 heures avant d'être employée. La matière insaponifiable a été dosée par la méthode d'Allen et Thomson (1), méthode qui donne les meilleurs résultats, si l'on opère comme il suit :

On évapore, au bain-marie bouillant, 5 grammes d'huile de lin avec 25 centimètres cubes de soude alcoolique (80 grammes de soude caustique dans 1 litre d'alcool) dans une capsule de porcelaine, jusqu'à solidification. Il convient de continuer de chauffer jusqu'à élimination complète de l'alcool. Le savon obtenu est dissous dans une petite quantité d'eau bouillante, la solution est transvasée dans un entonnoir à robinet de 200 centimètres cubes de capacité, le vase est rincé avec aussi peu d'eau que possible et les liquides réunis sont complètement refroidis avant d'être épuisés par l'éther. Le refroidissement complet de la solution de savon est une condition essentielle de la réussite de l'opération, vu que la solution encore chaude forme avec l'éther une émulsion peu mobile. Si ce cas se produit, il est impossible d'éliminer complètement par le lavage le savon et la proportion de matière insaponifiable trouvée est toujours au-dessus de la réalité. Mais l'erreur qui en résulte est tellement marquée qu'il est impossible d'accorder la valeur obtenue avec la densité, l'indice d'iode et l'indice de saponification trouvés.

Si on laisse refroidir la solution de savon jusqu'à la température ambiante et qu'on l'agite doucement avec l'éther, les deux couches se séparent facilement en peu de temps et après trois extractions avec 20 à 30 centimètres cubes d'éther, la totalité de la matière insaponifiable se retrouve dans l'extrait éthéré. Les extraits réunis sont lavés trois fois avec 20 centimètres cubes d'eau et versés dans un ballon sec dans lequel ils sont abandonnés à eux-mêmes pendant 4 heures au moins. L'eau contenue dans le

(1) *Chem. News*, t. XLIII, p. 287.

liquide éthéré se dépose sur les parois du vase. Le liquide éthéré est décanté, l'éther est chassé et le résidu est séché à la température de 105 à 110°, jusqu'à poids constant.

Les résultats que j'ai obtenus différaient tout au plus de 0,1 % entre eux ; dans la plupart des cas, la différence était inférieure à 0,05 %. Avec les huiles de lin cuites, la détermination est un peu plus difficile, mais on peut tourner la difficulté en ajoutant à l'huile quelques gouttes d'alcool. L'addition d'une plus grande quantité d'alcool doit être évitée, vu que, dans ce cas, l'éther s'empare d'une certaine quantité de savon, ce qui contribue à fausser le résultat final.

Il résulte des nombres consignés dans le tableau ci-dessus que l'huile de lin renferme en moyenne 1,35 % de matière insaponifiable. Mais, dans 7 cas sur 18, cette moyenne a été dépassée et ce sont précisément les huiles à teneur élevée en matière insaponifiable qui ont donné l'indice d'iode et l'indice de saponification les plus forts. Je n'hésite pas à déclarer que les huiles, n°s 10 et 11, contenant 1,97 et 2,06 % de matière saponifiable, sont les meilleures de toutes celles que j'aie jamais eues entre les mains.

De ces expériences, il est permis de tirer la conclusion qu'il n'y a pas encore lieu de considérer comme suspecte une huile de lin pour la seule raison qu'elle contient plus de 1,3 % de matière insaponifiable, chiffre admis, comme limite extrême, par Benedikt-Ulzer. La suspicion n'est justifiée que lorsque le tableau d'ensemble des propriétés de l'huile — densité, indice d'iode, indice de saponification, indice d'acide, absorption d'oxygène — s'écarte notablement de la moyenne admise.

Essai du vernis à l'huile de lin d'après les prescriptions du ministère de la marine russe.

Par **M.-L. von Schmoelling.**

(*Pharmaceutische Centralhalle*, p. 710, **1905**).

I. — Aspect extérieur

a) *Couleur.* — Elle peut varier du brun clair au brun foncé dans divers tons.

b) *Transparence.* — Elle doit être absolue cependant il peut se former à la longue un trouble léger et qui se dépose difficilement. Il est dû à des savons mangano-plombiques sans influence sur la qualité du vernis.

II. — Essai pratique

a) On étale une mince couche de vernis sur une plaque de verre et on laisse sécher à 13°-15°R. Un vernis foncé ne doit plus poisser au bout de 12 heures au maximum, un vernis clair au bout de 20 heures ; il doit être absolument sec, brillant et élastique.

b) On sèche à 100°C. pendant 24 heures. La couche ne doit pas craqueler et doit s'enlever en copeaux quand on la gratte au couteau.

c) Le vernis mélangé à du blanc de zinc ou de plomb pur ne doit en foncer que très légèrement la teinte.

d) On mélange 20 parties de blanc de zinc et 25 parties de vernis et on en recouvre une planche, la couleur doit sécher en 8 à 9 heures.

e) On reconnaît l'addition d'huile de poisson à l'odeur désagréable qu'exhale le vernis lorsqu'on le frotte dans les mains ou qu'on l'échauffe ; des peintures faites avec ce vernis restent longtemps poisseuses.

III. — Essai chimique

a) La densité à 15°C. ne doit pas être inférieure à 0,941.

b) On reconnaît la présence d'huiles minérales, de résine ou de térébenthine en saponifiant par la potasse alcoolique et chauffant au réfrigérant ascendant. Le vernis pur donne alors une solution claire par addition de 2 à 3 volumes d'eau. On peut aussi reconnaître au polarimètre les matières résineuses. Dans les cas douteux on distille le vernis à la vapeur d'eau et dans le distillat on recherche la benzine, l'essence de térébenthiue et les matières volatiles.

c) Le vernis ne doit pas renfermer une trop forte proportion de colophane, mais il en peut renfermer un peu, beaucoup de vernis étant préparés avec des savons de résine. Il n'existe pas de méthode permettant de trouver une faible proportion de colophane ; on doit donc se borner à déterminer l'indice d'acide qui ne doit pas être supérieur à 8. Pour effectuer cette détermination on dissout 10 grammes de substance dans 50 centimètres cubes d'alcool neutre et chaud et on titre à la phénolphtaléine avec de la potasse alcoolique décinormale.

d) Après combustion du vernis et calcination des cendres, le poids de celles-ci ne doit pas dépasser 0,75 %.

Propriétés optiques des huiles de ricin, de foie de morue, de pied de bœuf et de quelques huiles essentielles

Par **M. Hermann C. Lythgoe.**

(*Journal of the american chemical society*, XXVII, p. 887.)

L'huile de ricin est une huile fine extraite des graines du *Ricinus communis*. C'est un liquide transparent, visqueux, jaunâtre ou presque incolore ayant une légère odeur doucereuse et un goût d'abord fade, puis légèrement âcre et, en général, plutôt désagréable. Pds. sp. 0,950 à 0,970 à 15°. Telle est la description donnée par la Pharmacopée (1) des Etats-Unis.

(1) Correspond à notre Codex.

Plusieurs auteurs prétendent que l'huile de ricin agit sur la lumière polarisée bien qu'Allen (1) déclare que tous les échantillons qu'il a eus étaient inactifs. Deering et Redwood disent que 23 échantillons d'huile de ricin indienne ont agi, sur la lumière polarisée dans un tube de Laurent de 200 millimètres avec des chiffres variant de + 7°,6 à + 9°,7 (1). Ceci correspond à 21°,9 à 28°,0 de Ventzke.

Dans notre laboratoire, parmi les nombreux échantillons alimentaires et pharmaceutiques que nous avons à examiner, il nous a passé sous les yeux de nombreux échantillons d'huile de ricin dont beaucoup étaient purs. C'est sur ces échantillons purs que nous avons calculé la table suivante. Les chiffres correspondent au butyro réfractomètre de Zeiss pour chaque demi-degré de 15° à 35° avec les valeurs correspondantes de n_D.

TABLEAU I

Réfraction de l'huile de ricin

Température (Degrés)	Butyro-réfractomètre (Degrés)	N_D	Température (Degrés)	Butyro-réfractomètre (Degrés)	N_D
35,0	72,0	1,4736	25,0	78,1	1,4773
34,5	72,3	1,4738	24,0	78,4	1,4775
34,0	72,6	1,4740	24,0	78,7	1,4776
33,5	72,9	1,4742	23,5	79,0	1,4778
33,0	73,2	1,4744	23,0	79,3	1,4780
32,5	73,5	1,4745	22,5	79,6	1,4782
32,0	73,8	1,4747	22,0	79,9	1,4784
31,5	74,1	1,4749	21,5	80,2	1,4785
31,0	74,4	1,4751	21,0	80,6	1,4787
30,5	74,7	1,4753	20,5	80,9	1,4789
30,0	75,0	1,4755	20,0	81,2	1,4791
29,5	75,3	1,4756	19,5	81,5	1,4793
29,0	75,6	1,4758	19,0	81,8	1,4795
28,5	75,9	1,4760	18,5	82,1	1,4797
28,0	76,2	1,4762	18,0	82,5	1,4798
27,5	76,5	1,4764	17,5	82,8	1,4800
27,0	76,9	1,4766	17,0	83,2	1,4802
26,5	77,2	1,4768	16.5	83,5	1,4804
26,0	77,5	1,4769	16,0	83,9	1,4806
25,5	77,8	1,4771	15,5	84,2	1,4808
25,0	78,1	1,4773	15,0	84,5	1,4809

Dans l'emploi du butyroréfractomètre pour l'huile de ricin, on peut se servir de la lumière ordinaire car la teinte sensible est très peu colorée. A cause de la viscosité extrême de l'huile, il faut attendre un peu plus longtemps avant de faire la lecture, pour permettre à l'échantillon de se mettre en équilibre de température avec les prismes. Pour nettoyer les prismes, il faut employer le chloroforme, car l'huile de ricin est insoluble dans l'éther de pétrole qu'on emploie généralement pour nettoyer les prismes.

Le tableau II donne le résumé des analyses des huiles examinées. On remarquera que les différences des lectures d'avec les tables de réfraction sont très légères et que les déviations sont dans les limites de celles indiquées plus haut par Deering et Redwood.

TABLEAU II

	Différence d'avec les nombres du Butyro-réfractomètre	Poids spécifique à 15°	Polarisation degré Ventzke. 200 mill. 202
Nombre d'échantillons	44	15	15
Au plus haut	± 0,5	0,9622	+ 26,1
Au plus bas	0,0	0,9590	+ 23,4
Moyenne	± 0,25	0,9609	+ 24,1

Le tableau III donne les constantes d'un échantillon d'huile de ricin contenant environ 50 % d'huile de graine de coton, vendu dans le Massachusetts en même temps que de l'huile de ricin pure et de l'huile de graine de coton. La falsification de ce produit fut d'abord découverte avec le réfractomètre et ensuite fut comfirmée par les autres essais.

TABLEAU III

	Huile de ricin	Huile falsifiée	Huile de graine de coton
Butyroréfractomètre à 20°	81,2	75,0	70,9
Polarisation degré Ventzke	24,1	10,5	— 0,4
Poids spécifique à 15°	0,961	0,9378	0,923
En Iode (Hanus)	85,0	99,4	109,0
Essai d'Halphen	—	rouge	rouge

(1) Lewkowitsch. — *Oils, fats and waxes*, p. 420.

II. — Huile de foie de morue.

L'huile de foie de morue est une huile fine provenant des foies frais de *gadus morrhua* et d'autres genres de *gadus*. C'est un liquide jaune pâle, pas trop épaisse, ayant un léger goût de poisson, sans odeur de rance et sentant légèrement la marée. Poids spécifique 0,920 à 0,925 à 15°. Telle est la description de la Pharmacopée américaine.

Il est difficile de faire des mesures pour l'huile de foie de morue au butyroréfractomètre à cause de la dispersion, la bande colorée dépassant 5 échelles de divisions. On peut surmonter cette difficulté en employant la lumière du sodium ou mieux par un écran consistant en une bouteille à parois parallèles de 1,5 inche (38 millimètres) de diamètre contenant une solution de bichromate de potasse à 10 %. On fait passer la lumière au travers avant de frapper le miroir. Il n'y a naturellement aucune de ces difficultés quand on se sert du réfractomètre d'Abbe.

La réfraction de l'huile de foie de morue est bien plus variée que dans le cas de l'huile de ricin. Sur 20 échantillons, la différence maxima observée au butyroréfractomètre est de ± 1,3 dans le tableau IV et la moyenne est de ± 0,6 ; même avec cette forte variation, on peut tout de même reconnaître une huile dans laquelle une huile étrangère a été ajoutée. Toute différence dépassant 1,3 est suffisante pour suspecter la pureté de l'échantillon et pour le soumettre à un examen plus approfondi.

TABLEAU IV

Réfraction de l'huile de foie de morue

Température (Degrés)	Butyro-réfractomètre (Degrés)	N_D	Température (Degrés)	Butyro-réfractomètre (Degrés)	N_D
35,0	71,4	1,4732	25,0	77,5	1,4769
34,5	71,8	1,4734	24,5	77,8	1,4771
34,0	72,1	1,4736	24,0	78,1	1,4773
33,5	72,4	1,4738	23,5	78,4	1,4774
33.0	72,7	1,4740	23,0	78,7	1,4776
32,5	73,0	1,4742	22,5	79,1	1,4778
32,0	73,2	1,4743	22,0	79,4	1,4780
31,5	73,5	1,4745	21,5	79,7	1,4781
31,0	73,8	1,4747	21,0	80,0	1,4783
30,5	74,1	1,4749	20,5	80,3	1,4785
30,0	74,4	1,4751	20,0	80,6	1,4787
29,5	74,7	1,4753	19,5	81,0	1,4789
29,0	75,0	1,4754	19,0	81,3	1,4791
28,5	75,3	1,4756	18,5	81,6	1,4792
28,0	75,6	1,4758	18,0	81,9	1,4794
27,5	75,9	1,4760	17,5	82,2	1,4796
27,0	76,2	1,4762	17,0	82,5	1,4798
26,5	76,5	1,4763	16,5	82,9	1,4800
26,0	76,8	1,4765	16,0	83,2	1,4802
25,5	77,2	1,4767	15,5	83,5	1,4803
25,0	77,5	1,4769	15,0	83,8	1,4805

III. — Huile de pied de bœuf.

On l'obtient en faisant bouillir les pieds du gros bétail dans l'eau. Mais dans les établissements où on fait cette opération, on emploie toute la jambe au-dessous du genou et il n'y a guère de doute que toute l'huile de pied de bœuf employée dans le commerce n'ait été préparée de cette manière.

Nous donnons dans le tableau V l'analyse de quatre échantillons d'huile pure que nous a donnés la New England Rendeing C° de Brighton Massachussetts. Ils étaient jaune pâle et conservèrent leur liquidité et leur limpidité quand on les eut refroidis à 10° pour prendre leur poids spécifique. L'échantillon falsifié du tableau V s'est solidifié quand on l'a refroidi pour prendre son poids spécifique.

TABLEAU V

Constantes d'échantillons d'huiles de pied de bœuf pure et falsifiée

	Poids spécifique à 15°	Butyroréfractomètre à 20°	Indice d'Iode (Hanus)
Huile pure	0,9133	63,3	71,3
» »	0,9148	63,5	73,1
» »	0,9145	63,6	73,0
» »	0,9143	63,6	71,7
Huile falsifiée	0,9167	61,5	60,0

Le tableau VI pour la réfraction a été calculé au moyen des échantillons purs cités dans le tableau V.

TABLEAU VI

Réfraction de l'huile de pied de bœuf

Température (Degrés)	Butyro-réfractomètre (Degrés)	N_D	Température (Degrés)	Butyro-réfractomètre (Degrés)	N_D
35,0	55,0	1,4626	25,0	60,7	1,4664
34,5	55,3	1,4628	24,5	60,9	1,4665
34,0	55,6	1,4630	24,0	61,2	1,4667
33,5	55,9	1,4632	23,5	61,5	1,4669
33,0	56,2	1,4634	23,0	61,8	1,4671
32,5	56,5	1,4636	22,5	62,1	1,4673
32,0	56,7	1,4637	22,0	62,4	1,4675
31,5	57,0	1,4639	21,5	62,7	1,4677
31,0	57,3	1,4641	21,0	62,9	1,4679
30,5	57,6	1,4643	20,5	63,2	1.4680
30,0	57,9	1,4645	20,0	63,5	1,4682
29,5	58,2	1,4647	19,5	63,8	1,4684
29,0	58,4	1,4649	19,0	64,2	1,4686
28,5	58,6	1,4650	18,5	64,5	1,4688
28,0	58,9	1,4652	18,0	64,8	1,4690
27,5	59,2	1,4654	17,5	65,1	1,4692
27,0	59,5	1,4656	17,0	65,4	1,4694
26,5	59,8	1,4658	16,5	65,6	1,4695
26,0	60,1	1,4660	16,0	65,9	1,4697
25,5	60,4	1,4662	15,5	66,2	1,4699
25,0	60,7	1,4664	15,0	66,5	1,4701

Les chiffres obtenus pour l'huile de ricin et pour l'huile de foie de morue concordent avec ceux donnés par Lewkowitsch, Henriques, Utz et Liverseege.

IV. — Huiles essentielles.

Les huiles essentielles, dont nous nous sommes servis et dont les résultats sont donnés dans le tableau VII, ont été obtenues de fabricants et de marchands dans lesquels on peut avoir toute confiance. Il était important, en effet, de pouvoir répondre de la pureté des produits pour établir des constantes. Elles furent vérifiées d'ailleurs par d'autres procédés.

TABLEAU VII

Constantes de quelques huiles essentielles

Huiles	Poids sp. à 15°	Polarisation 100 millim. degré Ventzke	N_D à				
			20°	25°	30°	35°	40°
Pipermint . . .	0,9056	79,7	1,4614	1,4593	1,4573	1,4553	1,4533
D'orange douce .	0,8501	272,8	1,4331	1,4708	1,4685	1,4662	1,4637
D'orange amère .	0,8523	266,6	1 4738	1,4715	1,4991	1,4667	1,4643
Citron	0,8590	175,0	1,4744	1,4722	1,4700	1,4677	1,4655
Citronelle . . .	0,8996	31,6	1,4813	1,4790	1,4668	1,4765	1,4722
Muscade . . .	0,9090	45,7	1,4834	1,4841	1,4787	1,4764	1,4740
Lemon grass . .	0,9070	10,0	1,4858	1,4836	1,4814	1,4792	1,4770
Menthe verte . .	0,9310	126,4	1,4858	1,4836	1,4814	1,4792	1,4770
Clou de giroffle .	1,0502	3,1	1,5313	1,5290	1,5268	1,5245	1,5222
Wintergreen . .	1,1865	0,1	1,5363	1,5340	1,5318	1,5295	1,5272
Cassia	1,0666	0,7	1,5998	1,5973	1,5949	1,5925	1,5901
Angélique . . .	1,0395	0,3	1,6029	1,6009	1,5988	1,5968	1,5947

Un grand nombre d'huiles essentielles ont été examinées au cours de l'inspection des produits pharmaceutiques et la liste suivante donne la variation maxima des nombres pour la réfraction d'avec le tableau VII pour des huiles reconnues pures.

TABLEAU VIII

Huiles de Wintergreen	± 0,0018
» Pipermint	± 0,0017
» Cassia	± 0,0013
» Clous de giroffle	± 0,0012
» Citron	± 0,0011

On n'a pas encore suffisamment examiné d'autres échantillons des autres huiles pour donner la variation de leur réfraction. Mais on a examiné, pour chaque, deux échantillons vérifiés de provenances différentes avec des résultats sensiblement pareils.

VARIA

L'industrie de la fibre de zapupe au Mexique.

(*Journal of the Society of Arts*, vol. LIV, p. 35.)

Parmi les divers produits du Mexique, on dit que dans un avenir peu éloigné aucun n'atteindra l'importance de la fibre extraite de la plante dite zapupe. La fibre de zapupe possède de grands avantages sur les fibres similaires, et, d'après le consul américain de Tuxpam, ses grands mérites au point de vue commercial en feront une source de grande richesse pour le district de Tuxpam. Il y a maintenant en pleine exploitation pour sa culture et pour des expériences, un terrain donnant des résultats bien supérieurs à tout ce qu'on pouvait espérer. Le zapupe ressemble en apparence au henequen du Yucatan. Les feuilles toutefois sont plus longues. Feuille à feuille, celles du zapupe fournissent moins de fibres que celles du henequen. Mais la quantité totale de fibres produites est plus grandes parce que le nombre de feuilles de la plante zapupe est double, en donnant de 75 à 80. Quand elles ont été convenablement extraites les fibres sont blanches, résistantes et flexibles. L'humidité ou l'immersion dans l'eau ne les font ni se recocqueviller ni moisir. Les cordes faites avec, peuvent passer dans les poulies à bord d'un navire sans inconvénient, ce qui n'est pas le cas des fibres de qualités inférieures. On pourra récolter les feuilles de zapupe trois ans après avoir planté les jeunes pousses, ce qui est un grand avantage sur les autres plantes produisant des fibres qui en général ne permettent une récolte que cinq ou sept ans après avoir planté. De 1 à 3 ans après la première récolte la plante de zapupe fournira de 100 à 110 feuilles par an, puis baissera graduellement jusqu'à 75, chiffre qu'elle conservera pendant quinze années consécutives. Les fibres extraites annuellement péseront de 2 à 3 livres (de 453 grammes) pour chaque plante, quoique dans certains cas de plantes très soignées on ait atteint 4 livres. On peut cueillir les feuilles pendant toute l'année coupant de 20 à 25 feuilles tous les quatre-vingt-dix jours. Si les feuilles ne sont pas cueillies régulièrement on abrège la durée de la plante ; au bout de cinq à sept ans il apparaîtra au centre une longue tige de 8 pieds (2,40 m.) de haut environ et peu après la plante cessera de produire des feuilles et mourra. Si les feuilles sont coupées régulièrement, ce phénomène ne se produit pas avant la quinzième année et fréquemment pas avant la dix-huitième année. Des branches se développent au sommet de la tige et au bout de quelques temps deviennent de petites plantes de zapupe, qui finissent par se détacher et sont parsemées sur le sol où elles prennent racine et deviennent des plantes vigoureuses et fortes. Cette tige produit environ 2 500 de ces petites souches. En outre de cela, de nombreuses souches sortent des racines du tronc. La plante demande peu de soins. Après avoir débarrassé le sol et planté les souches il n'est plus nécessaire que d'empêcher les herbes d'envahir les jeunes plantes. Après la seconde année, la plante ne demande plus que peu ou point de culture étant donné que leur ombre empêche de pousser ce qui pourrait leur être nuisible. Quand la végétation est très serrée, il peut être nécessaire de faire des coupes une fois par an, pour permettre aux cultivateurs de circuler pour aller couper les feuilles. Cette dernière opération est très simple, car on munit les moissonneurs d'un couteau à longue lame à pointe recourbée. On introduit cette pointe entre la feuille et le tronc et d'un coup sec de bas en haut on détache la feuille au ras du tronc. Ce dernier point est essentiel car un tronc raboteux s'abîme et souvent meure. Quand le nombre de feuilles requis a été réuni par tas de 50 feuilles, on coupe l'extrême pointe qui est fine comme une aiguille, on fait des paquets de feuilles qu'on attache et qu'on porte dans un hangar à nettoyage qui doit être placé à une distance raisonnable des plantes. La machinerie est soit du vieux type simple capable de nettoyer 3 000 feuilles en 10 heures, soit du type moderne pouvant nettoyer 100 000 feuilles en 10 heures. Les feuilles sont fournies à la machine à la table de réception et elles sortent à l'autre bout tout à fait nettoyées et aussi vite qu'un homme peut les enlever. La machine simple coûte de 60 à 100 £ (1 500 à 2 500 francs) et la grande machine automatique de 400 à 600 £ (10 000 à 15 000 francs). Avec le prix de la main d'œuvre qui est seulement d'environ 2 shillings par jour (2.50 fr.), le cultivateur se logeant et se nourrissant lui-même, on estime que le prix d'une livre (453 grammes) de fibre est de 1 penny à 1 penny et 1 farthing (10,5 c. à 13 centimes) rendue à bord. Quand les plantes approchent de leur dernière production, on plante de jeunes pousses entre les vieilles de façon à ce qu'elles arrivent à maturité quand les autres mourront. Cette plante est très vigoureuse, car on peut déterrer les jeunes pousses les laisser à l'air pendant des semaines sans les soigner, et ensuite les replanter sans qu'il se produise d'avaries. Le zapupe pousse bien dans presque n'importe quel district et donnent de bons résultats dans toute sorte de terrains, mais semblent plus spécialement affectionner les endroits sableux et rocailleux. L'ombre est nuisible au zapupe ainsi que les endroits humides soumis à des crues fréquentes et par conséquent ayant des mares d'eau stagnantes. Un sol légèrement surélevé est préférable, car le drainage sera aussi parfait que possible. On peut planter les pousses à n'importe quel moment de l'année mais le moment le plus favorable est d'octobre à mars, étant donné qu'à ce moment les herbes poussent mal à cause de la cessation des pluies. Les bestiaux de toutes espèces s'écartent de cette plante à cause de son extrémité pointue comme une aiguille et de ses côtés barbelés. Ceci est important au point de vue de la culture, car il est inutile de cloturer à condition qu'on protège les jeunes pousses jusqu'à l'âge de deux ans. Au bout de ce temps, en effet, tous les animaux évitent les champs de zapupe. Cette plante est exempte des maladies et des attaques des insectes ou des rongeurs. Les courants d'air ne l'affectent pas, ni les pluies tropicales à condition qu'il y ait un bon drainage, et au contraire, de presque tous les autres produits agricoles, il n'est pas nécessaire de couper les feuilles à un jour ou semaine ou mois fixé. Si par suite de circonstances imprévues on ne peut cueillir les feuilles quand elles sont mûres pour donner des fibres, ont peut les laisser sur la plante pendant deux ou trois semaines sans dommage apparent Ceci est un grand avantage pour le planteur, car il peut attendre s'il y a une grève ou s'il ne trouve pas le marché à sa convenance.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 décembre. — Sur la division du travail chez les abeilles. Note de M. Gaston Bonnier.

La division du travail est poussée à l'extrême dans la collectivité des abeilles. Les butineurs, non seulement d'une même ruche, mais faisant partie de diverses ruches, arrivent à se distribuer sans lutte les plantes mellifères. Ils arrivent ainsi, dans l'ensemble, à récolter pour le mieux et dans le moins de temps possible, les substances nécessaires à toutes les colonies d'abeilles dans la même région.

— Sur quelques découvertes scientifiques de Léonard de Vinci. Note de M. P. Duhem.

— Sur la glycosurie sans hyperglycémie. Note de MM. Lépine et Boulud.

Dans cette note les auteurs signalent la production de glycosurie sans hyperglycémie après injection dans le sang de divers extraits d'organes, foie, rate, etc.

Le fait signalé par MM. Lépine et Boulud s'explique très bien et n'a rien de nouveau.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les tomes XVII et XVIII de l'édition nationale des *Opere di Galileo Galilei*, publiées sous les auspices de Sa Majesté le roi d'Italie.

— Sur la théorie des ensembles. Note de M. Félix Bernstein.

— Sur la puissance des systèmes orthogonaux de fonctions continues. Note de M. Erhard Schmidt.

— Sur le calcul des limites. Note de M. L. Pejer.

— Sur une classe d'équations différentielles réductibles aux équations linéaires. Note de M. Rivereau.

— Sur les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique dans les cristaux. Note de M. Jean Becquerel.

— Effets moteurs des courants à haute fréquence à phases triées. Révélateur téléphonique. Note de M. H. Guilleminot.

— Sur une réaction colorée des sucres réducteurs donnée par le m-dinitro benzène en milieu alcalin. Note de MM. Chavassieu et Morel.

Le réactif est préparé en dissolvant dans 100 centimètres cubes d'alcool, 1 gramme de méta-dinitrobenzène et ajoutant une solution de 35 centimètres cubes d'une solution de soude à 33 %. Le réactif est un peu coloré en rose par suite d'une réaction de l'alcool sur le dinitrothiophène qui souille le dinitrobenzène. 20 centimètres cubes de solution de divers hydrates de carbone à 1 % dans l'eau additionnée de 10 centimètres cubes du réactif ont donné les résultats suivants :

Avec le saccharose aucune coloration ;

Avec le maltose et le lactose une coloration violette en 15 minutes ;

Avec le dextrose, le galactose, l'arabinose, une coloration violette en 15 minutes ;

Avec le glycogène aucune coloration.

Avec les mêmes proportions de solution des mêmes hydrates de carbone à 1 ‰ on obtient des résultats concordants.

Le maltose, le dextrose, le galactose, l'arabinose produisent une coloration violette après 2 heures 30 minutes.

Le lévulose donne une coloration violette en moins de 10 minutes.

D'autres corps réducteurs tels que les aldéhydes, les cétones sans fonction alcoolique donnent une coloration rouge ; l'acide urique donne aussi la même réaction que les sucres ; les albumines, les albumoses, les acides amidés, l'urée, la créatine ne donnent pas cette réaction.

La réaction du m-dinitrobenzène, observée après un temps donné, 10 minutes par exemple, peut servir à reconnaître la présence du lévulose au milieu des aldoses.

— Sur un dérivé tétrabromé de la méthyléthylcétone. Note de M. Pastureau.

En traitant par le brome le superoxyde de méthyléthylcétone obtenu par l'action de l'eau oxygénée en milieu acide sur la méthyléthylcétone, on obtient un tétrabromure qui par saponification donne de l'acétol et des produits de décomposition de l'acétol, tels que l'acide formique et l'acide acétique. On peut donc supposer à ce dernier tétrabromé la formule $CH^2Br — CO — CH^2CBr^3$, qui en fait un dérivé β-cétonique.

— Sur la distribution du phosphore dans les aliments. Note de M. Balland.

Les produits phosphorés des blés, représentés en anhydride phosphorique, oscillent entre 0,65 et 1,11 %. Dans les maïs, les millets, les orges, les sarrazins, les seigles, les sorghos, le maximum se rapproche de 0,80. Dans les riz glacés il tombe à 0,25.

Les oscillations du phosphore dans les légumes verts sont plus accusées que dans les céréales ; elles varient suivant les légumes de 0,10 à 0,50 (truffes).

Les légumes secs donnent de 0,61 à 1,45 (fèves) ; dans les fruits ordinaires, le phosphore est le plus souvent inférieur à 0,10 ; dans les châtaignes, les figues sèches, les dattes, les bananes, les amandes et les noisettes sèches, la proportion est plus élevée et peut aller jusqu'à 0,90 (amandes, noisettes).

Dans les viandes, bœuf, veau, mouton, volaille on ne trouve guère au-delà de 0,45 qui est la moyenne des conserves de bœuf en usage dans l'armée. Dans la chair des poissons elle est plus élevée (0,60) ; dans les escargots, les huîtres et les moules, la proportion est comprise entre 0,26 et 0,35.

C'est dans les fromages que l'on trouve les plus fortes réserves de phosphore ; le maximum 1,81, s'observe dans le Gruyère, puis viennent le Hollande 1,61, le Port-Salut et le Cantal 1,28, le Camembert 1,10, le Brie 0,68.

Dans les grains de café torréfiés, le phosphore atteint 0,40 ; dans les marcs ayant servi à l'infusion de café, il en reste 0,28.

Dans les cacaos il y a trois fois plus de phosphore que dans les cafés ; le maximum est 1,30 donné par Madagascar. Le chocolat au lait préparé dans les conditions habituelles en fournit 0.62 % de liquide.

Le blanc d'œuf fonrnit seulement 0,26 à 0,015. Le jaune traité par l'éther fournit un peu plus de la moitié des produits phosphoreux.

Les matières grasses du blé extraites par l'éther, contiennent 0,32 % d'anhydride phosphorique, celles de l'avoine, 0,20. Les graisses des viandes et des fromages épuisés par l'éther donnent la même proportion que l'avoine. Dans le beurre d'Isigny on trouve 0.13 ; dans le saindoux du commerce, 0 02.

— Sur la répartition de la vicianine et de sa diastase dans les graines des légumineuses. Note de M. Gabriel Bertrand et Mlle Rivkind.

Parmi les espèces examinées appartenant à quarante genres de la familIle des légumineuses, la plupart renferment une diastase (Emulsine) capable d'hydrolyser la vicianine. On ne trouve d'espèce contenant la glucoside que dans le genre *vicia*.

— Sur la composition des sucs végétaux extraits des racines. Note de M. G. André.

— Sur la respiration des graines à l'état de vie latente. Note de M. Paul Becquerel.

— Le Pollen, origine et transformation. Note de M. Germain Vert.

— Sur une tumeur chez un invertébré (sipunculus nudus). Note de M. A. Herubel.

— Les Blastodenides, ordre nouveau de Dinoflagellés parasites. Note de M. Edouard Chatton.

— Interprétation de quelques résultats de la radiothérapie et essai de fixation d'une technique rationnelle. Note de MM. J. Bergonie et L. Trébondeau.

— Sur les conglomérats de la Messénie et ceux du synclinal Glokova Varassova en Grèce. Note de M. Ph. Négris.

M. A. Guillemain adresse une note intitulée : l'*Unité normale pratique pour les angles et les temps.*

Séance du 17 décembre. — Discours de M. Poincaré, président, à l'occasion de la distribution des prix. Il rappelle les noms et trace la vie des académiciens morts pendant l'année : Curie, Brouardel, Boltzmann, Langley, Royet, Sire, Bienaymé, Augustin Normand, et envoie un mot de souvenir aux officiers et soldats morts pendant l'expédition faite à l'Equateur pour la détermination de l'arc du méridien, qui sont le commandant Massenet, le sapeur Roussel et le canonnier Pressi.

Voici en quels termes il s'exprime sur Curie :

..... « Curie était un de ceux sur qui la Science et la France croyaient avoir le droit de compter. Son âge permettait les longs espoirs ; ce qu'il avait déjà donné semblait une promesse, et l'on savait que, vivant, il n'y faillirait pas, Le soir qui précéda sa mort (pardonnez-moi ce souvenir personnel), j'étais assis à côté de lui ; il me parlait de ses projets, de ses idées ; j'admirais cette fécondité et cette profondeur de pensée, l'aspect nouveau que prenaient les phénomènes physiques, vus à travers cet esprit original et lucide, je croyais mieux comprendre la grandeur de l'intelligence humaine, et le lendemain tout était anéanti en un instant ; un hasard stupide venait nous rappeler brutalement combien la pensée tient peu de place en face des mille forces aveugles qui se heurtent à travers le monde sans savoir où elles vont et en broyant tout sur leur passage.

« Ses amis, ses confrères comprirent tout de suite la portée de la perte qu'ils venaient de faire ; mais le deuil s'étendit bien au-delà ; à l'étranger, les plus illustres savants s'y associèrent et tinrent à manifester l'estime où ils tenaient notre compatriote, pendant que, dans notre pays, il n'était pas un Français, si ignorant qu'il fût, qui ne sentît plus ou moins confusément quelle force la patrie et l'humanité venaient de perdre.

« Curie apportait dans l'étude des phénomènes physiques je ne sais quel sens très fin qui, lui faisant deviner des analogies insoupçonnées, lui permettait de s'orienter à travers un dédale de complexes apparences où d'autres se seraient égarés. Le monde s'offre à nous comme une suite d'images changeantes et bariolées qui semblent se succéder capricieusement. Tous les physiciens savent que ces aspects fugitifs recouvrent un fond immuable ; mais tous ne savent pas le découvrir. Les uns, comme l'enfant qui poursuit un papillon, s'attachent à ce qu'il y a d'éphémère dans le phénomène, sans discerner ce qu'il y a de commun avec ce qui précède et avec ce qui suit ; les autres ne semblent regarder que dans leur propre pensée et ferment les yeux quand la nature s'avise de la contredire. Les vrais physiciens, comme Curie, ne regardent ni en dedans d'eux-mêmes, ni à la surface des choses, ils savent voir sous les choses.

« Les mathématiques sont quelquefois une gêne, ou même un danger quand, par la précision même de leur langage, elles nous amènent à affirmer plus que nous ne savons. Ceux qui ont cet instinct dont je vous parle savent mieux s'en servir. Ils n'y voient qu'un moyen de mieux exprimer cette symétrie qu'ils sentent dans les choses. C'est par ce sentiment de la symétrie que Curie fut amené à la découverte de la piézoélectricité du quartz, travail où se révélèrent pour la première fois ses rares qualités.

« Son attention fut ainsi attirée sur les cristaux ; quelle est la raison mystérieuse qui donne à ces corps cette régularité géométrique qui nous étonne ; pourquoi se développent-ils symétriquement et ont-ils toujours la même forme qu'ils reprennent, même quand on les mutile, pourvu qu'ils puissent continuer à s'accroître ? Curie avait sur toutes ces questions des vues originales que la mort ne lui a pas laissé le temps d'approfondir.

« Dans un champ magnétique, le fer s'aimante fortement ; mais les autres corps subissent des actions analogues quoique beaucoup plus faibles, soit dans le même sens, soit en sens contraire. On aurait pu croire. et l'on croyait en effet, qu'il n'y avait là qu'une différence de degré. Curie nous a fait voir qu'il n'en est rien et que les causes qui rendent magnétiques le fer ou le nickel, par exemple, n'ont rien de commun avec celles qui produisent, dans d'autres corps, des effets du même genre, et en effet, l'influence de la température se fait sentir, dans les deux cas, d'une façon tout à fait différente.

« Ces premières recherches lui avaient valu l'admiration de quelques physiciens compétents ; mais, comme il aimait l'ombre, son nom restait ignoré du public. Une découverte étonnante le fit connaître et du jour au lendemain le rendit célèbre. Il y a, en Bohême, une mine d'où l'on extrait une roche qui contient de nombreux éléments divers dont quelques-uns étaient regardés comme très rares ; or, elle en contenait un que personne n'avait vu et qui était bien plus rare encore ; c'est à peine si chaque tonne en renfermait une fraction de milligramme. C'était le radium ; quand les Curie eurent isolé et rassemblé ce métal nouveau, on dit qu'il possédait les propriétés les plus surprenantes. Il en sort constamment des radiations que l'on peut assimiler à un flux de corpuscules électrisés, extraordinairement ténus, animés de vitesses presque aussi grandes que celles de la lumière. Ces corpuscules sont, croit-on, si légers que le radium pourrait en émettre pendant des milliards d'années sans que son poids diminue sensiblement. Quand ils atteignent un électroscope, ils le déchargent ; quand ils frappent certains corps, ils les illuminent, et, au premier abord, cette lumière semble éternelle, puisque la source en semble inépuisable.

« Ces corpuscules réalisent des vitesses que nous ne connaissions pas, et l'étude de leurs mouvements nous révèle une mécanique nouvelle qui, aux yeux de quelques enthousiastes, doit bientôt supplanter notre pauvre vieille mécanique, bonne tout au plus pour nos misérables machines qui font péniblement du 120 à l'heure ou pour les paresseuses planètes qui vont à peine mille fois plus vite. Et cette mécanique nouvelle ne laisse rien debout ; on nous annonce déjà qu'il n'y a plus de matière et que ce que nous appelons ainsi n'est qu'une illusion d'origine électrique.

« Le radium qui produit de la lumière doit également produire de la chaleur, mais Curie a montré qu'il en produit beaucoup ; et ce fut une nouvelle surprise. Etait-ce là le mouvement perpétuel ? On s'est peut-être trop hâté de l'affirmer ; puisqu'on nous dit maintenant que le radium doit s'épuiser en douze cents ans. A ce compte, il contiendrait encore cent mille fois plus de chaleur que le même poids de charbon. Et alors on a voulu voir la source de la chaleur interne du globe ou même de la chaleur solaire dans des provisions cachées de radium.

« Plus on étudiait le nouveau corps, plus on trouvait de faits inattendus que semblait démentir tout ce que nous croyions savoir de la matière. On en voyait sortir de mystérieuses émanations dont les transformations successives paraissaient la cause de la chaleur produite et qui, finalement, aboutissaient à l'hélium, uu gaz très léger qu'on a trouvé dans le Soleil bien avant de le rencontrer sur la Terre. Le rêve des vieux alchimistes était-il donc réalisé ? Etait-on en présence de la transmutation des éléments ? Ceux qui s'effrayent des nouveautés auraient tort de s'alarmer trop vite. Il est probable que les chimistes réussiront finalement à faire rentrer ces phénomènes étranges dans les cadres qui leur sont familiers ; on s'arrange toujours en effet et si les éléments sont, par définition, ce qui demeure constant dans toutes les transformations, il faudra bien qu'ils soient immuables. Toujours est-il que ce sont là des réactions bien différentes de tout ce que nous connaissions et qui mettent en jeu d'invraisemblables quantités d'énergie. On a peut-être été trop vite, mais de ce que l'on a rêvé, il restera toujours assez pour que toute la Physique demeure bouleversée.

« Encore ne parlerai je pas ici des applications médicales, je n'aime pas à aborder les questions pratiques, parce que je me sens un peu naïf et que j'ai toujours peur de faire de la réclame mal à propos et de faire le jeu de quelque trust.

« Ces résultats qui éblouissaient le public doivent paraître plus précieux encore à ceux qui savent de quelle longue patience et de quelle admirable sagacité ils ont été achetés. De hautes récompenses, bien méritées, redoublèrent la popularité de Curie ; la presse quotidienne fit retentir son nom et, malgré lui, il devint à la mode. La renommée qui d'ordinaire ne va guère au-devant de ceux qui ne la cherchent pas, alla le poursuivre jusque dans l'obscurité où il la fuyait. Tant de bruit effarouchait cet homme si modeste qui n'aimait la science que pour elle-même et cette notoriété tapageuse (1) n'aurait été à ses yeux qu'un accident importun, ennemi de son travail et de son repos, s'il n'avait pas senti que toute cette gloire n'était pas seulement pour lui, mais rejaillissait sur la France. »

Enfin, il est un point caractéristique de ce discours. Pas un mot de remerciement à l'Académie de Stockholm pour son attribution du Prix Nobel de chimie, au Collègue Moissan. Est-ce que M. Poincaré est du même avis que le *Moniteur Scientifique* ?

Pense-t-il que si on le voyait un jour aux vitrines en *Mangin* ce serait peu *respectable* pour un membre de l'Institut ? Est-ce parce que le Secrétaire perpétuel, M. Marcelin Berthelot, a supprimé ce qu'il a dit à ce sujet, comme un simple discours d'inauguration du monument Pasteur ? Quoi qu'il en soit, silence absolu sur l'attribution du Prix Nobel à M. H. Moissan.

Le président procède ensuite à la lecture du Palmarès :

Géométrie : *Grand prix des sciences mathématiques.* — Ce prix est partagé entre MM. Padé, de Montessus et Auric.

Prix Francœur. — M. Emile Lemoine.

Prix Poncelet. — M. Guichard.

(1) Voir MM. Moissan et Berthelot, dont le *Petit Journal* et la *Mode illustrée* publient les portraits entre les Pastilles Géraudel et la cure radicale des hernies.

Mécanique : *Prix Montyon.* — M. Georges Marié.
Prix Boileau. — M. Edmond Maillet.

Navigation : *Prix extraordinaire de six mille francs.* — MM. Daveluy, Rollet de l'Isle, Saconney, Girard.
Prix Plumey. — M. le Prof. Stodola du Polytechnicum de Zurich.

Astronomie : *Prix Guzman.* — Ce prix n'est pas décerné.
Prix Lalande. — Partagé entre MM. Aitken et Hussey.
Prix Valz. — M. J. Palisa.
Prix Janssen. — Le prof. A. Ricco.

Géographie : *Prix Tchihatchef.* — M. M. Pierre en partage avec Mme Pierre et M. Delpy.
Prix Binoux. — MM. Larras et de Larminat.
Prix Delalande Guérineau. — M. L. Seurat.

Physique : *Prix Hebert.* — M. Gouré de Villemontée.
Prix Hugues. — M. Daniel Berthelot.

Chimie : *Prix Jecker.* — M. Grignard.
Prix Cahours. — M. Martine.
Prix Montyon (Arts Insolubles). — M. Victor Georgel.

Botanique : *Prix Desmazières.* — M. Jules Cardot.
Prix Montagne. — M. Emile Boudier.
Prix de Coincy. — M. et Mlle Camus.

Anatomie et Zoologie : *Prix Savigny.* — M. Pallary.
Prix Thore. — M. Houlbert.
Prix Da Gama Machado. — MM. Mandoul et Stéphan.

Médecine et chirurgie : *Prix Montyon.* — MM. Poirier, Charpy, Albarran et Porcher.
Mentions. — MM. Lœwy, Javal, Guillemard et Moog.
Citations. — MM. Graux, Murat et Gougenheim.
Prix Barbier. — M. Lucet.
Mention. — M. Detroye.
Prix Bréant. — Une subvention à M. Rémy.
Prix Godard. — M. Farabeuf, professeur honoraire à la Faculté de médecine de Paris.
Prix du Baron Larrey. — Le Dr Morel.
Prix Bellion. — M. Paraf.
Prix Mège. — M. Turchini.

Physiologie : *Prix Montyon.* — M. Meyer ; *Mention.* — M. Sellier.
Prix Philipeaux. — M. Stéphane Leduc ; *Citation.* — M. Caubert.
Prix Lallemand. — M. Léri.
Prix Pourat. — M. Bohn.
Prix Martin-Damourette. — M. Butte ; *Mention très honorable.* — M. Sée.

Statistique : *Prix Montyon.* — M. Ausset ; *Mention très honorable.* — M. Butte ; *Mention honorable.* — M. Ott.

Prix généraux : *Médaille Lavoisier.* — M. Jörgensen.
Médaille Bertholet. — MM. Jörgensen et Martine.
Prix Trémont. — M. Frémont.
Prix Gegner. — M. Fabre.
Prix Lannelongue. — Mmes Béclard et Cuses.
Prix Jérôme Ponti. — MM. Offret et Gruves.
Prix Wilde. — MM. Termier et Massau.
Prix Saintour. — MM. Magnin et Laurent.
Prix Houllevigue. — MM. André, Bataillon et Pizon.
Prix Cuvier. — M. Raffray.
Prix Parkin n'est pas décerné.
Prix Jean-Reynaud. — M. Pierre Curie décédé.
Prix du Baron de Jœst. — M. Demoulin.
Prix Laplace. — M. Lévy.
Prix Rivot. — MM. Lévy, Bélugou, Petit et Lane.

Séance du 24 décembre. — Sur la détermination des intégrales des équations du type elliptique par certaines conditions aux limites. Note de M. Emile Picard.

— Sur les équations différentielles du second ordre à points critiques fixes. Note de M. Paul Painlevé.

— Travaux magnétiques à Tananarive, ville et banlieue. Note de M. Ed. Colin.

— L'évolution des mammifères tertiaires ; importance des migrations. Epoque miocène. Note de M. Charles Depéret.

— Mme veuve Forichon demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 8 octobre 1906. Ce pli contient un mémoire descriptif d'un appareil électrique pour stériliser les eaux.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de M. Oudemans, correspondant pour la section de géographie et de navigation, et celle de M. Augustin Normand. correspondant pour la même section.

Parmi les pièces imprimées de la Correspondance il signale les ouvrages suivants :

1° *Die Handschriften der antiken Ærzte. Grieschische Abteilung*, par Diels.

2° *Les abaques hexagonaux*, par Lallemand.

3° *Ferrum*, poème latin, écrit en 1717, par le P. Xavier de la Sante, traduit en vers français par Osmond.

— Sur la nature de l'atmosphère de Mercure et de Vénus. Note de M. P. Salet.

— Formule applicable aux durées de rotation directe des planètes et du soleil. Note de M Emile Belot.

— Sur une méthode de calcul des variations. Note de M. Hadamard.

— Sur les équations aux dérivés partielles du second ordre à deux variables indépendantes qui admettent un groupe d'ordre impair de transformations de contact. Note de M. J. Clairin.

— Sur l'extinction du frottement. Note de M. L. Lecornu.

— Sur les modifications dissymétriques de quelques bandes d'absorption d'un cristal sous l'action d'un champ magnétique. Note de M. Jean Becquerel.

— Variations du ferromagnétisme avec la température. Note de M. Pierre Weiss.

— Charge négative à distance d'une plaque métallique éclairée dans un champ magnétique. Note de Mme Baudeuf.

— Sur la cryoscopie des solutions de colloïde hydrochloroferrique. Note de MM. Malfitano et L. Michel.

Il résulte de cette note :

1° Que la méthode cryoscopique ne peut servir à déterminer la masse des micelles, au moins pour le colloïde hydrochloroferrique ;

2° Que la présence des micelles doit déterminer des modifications dans l'état d'ionisation des électrolytes du liquide intermicellaire ;

3° Enfin, et c'est là l'intérêt principal de ces recherches, que la quantité d'ions en rapport avec les micelles et qui la suivent quand on l'élimine, doit être extrêmement faible, car elle échappe aux mesures cryoscopiques.

— Sur le poids atomique absolu du dysprosium. Note de M. Hinrichs.

L'auteur conclut des calculs qu'il fait d'après les données de M. Urbain et en prenant H = 1 et S = 32 que le poids atomique absolu du dysprosium est exactement 162,5.

— Sur un composé colloïdal du thorium avec l'uranium. Note de M. Béla Szilard.

Si l'on précipite un hydrate de thorium par l'ammoniac et qu'on le lave très bien avec de l'eau chaude, en mêlant ensuite le précipité avec une dissolution d'azotate de l'uranium, le mélange ne subira aucun changement. En élevant la température, l'hydrate perd sa couleur blanche et prend une teinte rougeâtre, la dissolution formera un mélange colloïdal avec le précipité. On sépare ce dernier au centrifugeur à 1 200 tours par minute, on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique ; au bout de quelque temps, le corps se présente sous forme de petites lamelles brillantes rougeâtres, transparentes et amorphes. Préparé sous pression de 15 atmosphères à une température de 200°, on obtient un précipité lourd, rougeâtre, très bien séparable par filtration ; le précipité n'est pas lavable à l'eau ni à l'alcool, le lavage le fait passer à l'état de dissolution colloïdale. Enfin on peut l'obtenir en portant à l'ébullition une solution à environ 2 $^0/_0$ d'azotate d'urane et en y ajoutant l'hydrate de thorium fraîchement précipité et bien lavé. Il ne reste plus qu'un liquide rouge que l'on filtre. Sa couleur est rouge brillant, il est très concentré, un peu fluorescent, jamais opalescent. Au lieu d'azotate d'urane on peut employer le chlorure et l'acétate mais dans ce dernier cas la réaction est lente, elle l'est encore davantage avec le sulfate. Le corps obtenu doit être desséché à une température inférieure à 25° parce qu'il se décompose. A l'état sec, il est très stable, il se dissout dans l'eau chaude sans se décomposer et dans les acides dilués il forme des sels correspondants. Le corps régulièrement préparé, jeté dans l'eau, se brise en petits morceaux en produisant un sifflement aigu et en dégageant un gaz non déterminé. Le thorium n'est pas le seul corps qui donne avec les sels d'uranium des composés colloïdaux. Le zirconium et quelques autres ont la même propriété.

— Action des silicates alcalins sur les sels métalliques solubles. Note de M. Robert Dollfus.

Dans une solution de silicate de soude ou de potasse, on projette un petit cristal de sulfate ferreux, par exemple, peu à peu on voit s'élever de ce cristal une colonne creuse constituée extérieurement de silicate ferreux et intérieurement de solution de sulfate ferreux, cette traînée de solution se ramifie et présente en tous points l'aspect des végétaux artificiels de Traube, de ceux présentés par M. Leduc, tant au point de vue de sa naissance que de son évolution et de sa reconstitution. Le phénomène est très général, il se produit avec de nombreux sels métalliques l'auteur a obtenu de fort bons résultats avec le chlorure de manganèse, l'azotate d'uranium, l'azotate de cobalt, le sulfate de cuivre, le sulfate de nickel. Il est donc inutile de prendre les précautions dont s'est entouré M. Leduc ; un milieu absolument inorganique suffit, on peut supprimer le chlorure de sodium en même temps que le sucre.

— Sur les composés définis formés par le chrome et le bore. Note de M. Binet du Jassonneix.

Les fontes de chrome borées contiennent deux composés définis Cr^3B^2 et CrB qui se dissolvent respectivement dans un milieu moins riche en bore.

— Sur les protoxydes anhydres des métaux alcalins. Note de M. Rengade.

L'oxydation incomplète des métaux alcalins, suivie de la distillation dans le vide de l'excès de métal, permet de préparer de pureté les protoxydes anhydres.

$$Co^2O,\ Rb^2O,\ K^2O \quad \text{et} \quad Na^2O$$

— Sur quelques sulfates de vanadium tétravalent. Note de M. Gain.

Un premier sulfate est obtenu en faisant bouillir avec quelques gouttes d'acide sulfurique la liqueur

obtenue en traitant un mélange de V^2O^3 et V^2O^4 par SO^2. Le sulfate est en cristaux bleu d'azur et répond à la formule $2\,V^2O^4,\ 5\,SO^4,\ 18\,H^2O$. Un second sulfate est obtenu en partant du sulfite $2\,V^2O^4,\ 3\,SO^2,\ 10\,H^2O$ dissous dans l'eau en présence d'acide sulfurique et évaporé en consistance sirupeuse. Ce sulfate répond à la formule $2\,V^2O^4,\ 6\,SO^3,\ 20\,H^2O$ il est bleu turquoise. Enfin en opérant de la même façon mais en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, on obtient un troisième sulfate de couleur *bleu vert*, il a pour formule $2\,V^2O^4,\ 7\,SO^3,\ 20\,H^2O$ L'acide hypovanadique rose hydraté $V^8O^4\ 2H^2O$ dissous dans l'eau en présence d'acide sulfurique donne deux nouveaux sulfa'es bleu clair, l'un présentant la composition $2\,V^2O^4,\ 9\,SO^3,\ 22\,H^2O$ et l'autre d'un bleu plus clair auquel on peut attribuer la formule $2\,V^2O^4,\ 10\,SO^3,\ 24\,H^2O$.

— Sur l'emploi d'aciers spéciaux dans le rivetage. Note de M. Charpy.

L'auteur indique l'emploi pour le rivetage de divers aciers au chrome susceptibles d'acquérir le maximum de leurs propriétés par une trempe non suivie de recuit.

— Sur quelques procédés de dosage des nitriles et des carbylamines. Note de M. M. Guillemard.

Sur un mélange de nitrile et de carbylamine on peut faire agir l'acide sulfurique dilué, la carbylamine est décomposée et le nitrile reste intact, on l'hydrolyse en chauffant à 150° en tube scellé avec de l'acide sulfurique à 5 %. Les carbylamines sont décomposées à froid par le brome en présence de l'eau et par les hypobromites alcalins. Enfin les carbylamines décomposent à froid l'acide oxalique en solution avec mise en liberté de volumes égaux de CO^2 et de CO. 4 molécules d'éthylcarbylamine, par exemple, décomposent 3 molécules d'acide oxalique. Les nitriles ne sont pas attaqués par l'acide oxalique.

— Nouveau dosage du soufre libre. Note de M. Berger.

Le procédé consiste à peser dans une petite capsule un échantillon de la matière à doser contenant 0,1 gr. à 0,2 gr. de soufre. On la recouvre de 10 centimètres cubes d'acide azotique fumant et l'on y projette 0,5 gr. à 1 gramme de bromure de potassium pur. Au bout de quelques minutes on évapore au bain-marie à sec et l'on reprend deux ou trois fois par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique jusqu'à disparition complète de l'acide azotique ; puis on dose au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryum.

— Sur le poids moléculaire de l'élatérine. Note de M. A. Berg.

Malgré les recherches de M. Pollack, l'auteur maintient la formule $C^{28}H^{38}O^7$ pour l'élatérine. Ce corps semble avoir une fonction cétonique, il s'unit à l'hydroxylamine pour donner un corps qui est à l'étude.

— Contribution à l'étude des acides hydroxaniques. Note de M. Marquis.

— Thiele et Pickard ont admis que la décomposition des sels alcalins des acides hydroxamiqnes par l'eau en urée disubstituée symétrique se fait par la formation intermédiaire d'un isocyanate

$$R - C\begin{cases} OR \\ AzO - COR^1 \end{cases} \longrightarrow R^1CO^2R + R - CAzO \longrightarrow R - Az = C = O.$$

la formation d'isocyanate nécessite une migration moléculaire semblable à celle de Beckmann, migration qui, d'après Hantzsch, se formule ainsi

$$\begin{matrix} K - C \\ \| \\ Az \end{matrix} \!\!> O \longrightarrow \begin{matrix} C = O \\ | \\ Az - R \end{matrix}$$

Pour mettre en évidence la formation d'isocyanate on peut faire agir le chlorure de thionyle. Ce dernier mis en contact avec de l'acide benzhydroxamique en solution benzénique donne de l'isocyanate de phényle. Avec l'acide salicylhydroxamique on obtient de l'oxycarbanile.

$$C^6H^4 \begin{cases} O \\ Az \end{cases} \!\!> COH.$$

Il est probable que la réaction a lieu par suite d'élimination de HCl aux dépens d'hydrogène phénylique.

$$C^6H^4 \begin{cases} O\boxed{H} \boxed{- Cl} \\ Az = C - OH \end{cases} \quad HCl + C^6H^4 \begin{cases} O \\ Az \end{cases} \!\!> COH$$

Il ne se produit pas par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide benzhydroxamique le produit de condensation de l'isocyanate de phényle et de l'acide benzhydroxamique que l'on peut préparer par l'action respective de quantités équimoléculaires des deux composés au sein de la pyridine. L'acide phénylcarbamylbenzhydroxamique obtenu

$$C^6H^5 \begin{cases} OH \\ AzO - CO - AzHC^6H^5 \end{cases}$$

fond à 209-210°.

On obtient de même l'acide phénylcarbamylsalicyl hydroxamique

$$C^6H^4\begin{cases}OH \\ C \begin{cases}OH \\ AzO.\ CO.\ AzHC^6H^3\end{cases}\end{cases}$$

qui fond en se décomposant à 181° C.

— Sur un nouveau mode de formation des composés organiques du phosphore. Note de M. J. Berthaud.

Ce procédé consiste par exemple à chauffer directement en tube scellé du phosphore blanc avec de l'alcool méthylique à une température qui n'est pas inférieure à 250°.

— Reproduction expérimentale de plissements lithosphériques. Note de M. Hirtz.

— Sur l'origine des enroulements hélicoïdaux dans les corps cristallisés. Note de M. Wallerant.

— Sur les figures de corrosion. Note de M. P. Gaubert.

— Sur une espèce minérale nouvelle, la népouite, silicate hydraté de nickel et de magnésie. Note de M. E. Glasser.

Ce nouveau minéral, récolté à Népoui, Nouvelle-Calédonie, est un silicate hydraté de nickel et de magnésie différent de la garniérite et de la nouméite. Sa composition répond à la formule

$$2\,SiO^2,\ 3(Ni,\ Mg)\ O\ 2H^2O$$

— Reproduction du mycétome à grains noirs. Note de M. Pinoy.

Le mycétome à grains blancs (Pied de Madura) est constitué par un champignon, le Discomyces Maduræ (Vincent). Le Mycétome à grains noirs provient du Streptothrix Mycetoma (Laverin). Cependant une variété de Mycétome a été attribué au Sterigmatocystis nidulans d'Eidam. L'auteur est arrivé à obtenir un mycétome à sterigmatocystis nidulans chez le Pigeon.

— Sur la nature de la vie latente des graines et sur les véritables caractères de la vie. Note de M. Paul Becquerel.

Dans la cellule vivante la plus simple il y a deux grandes séries de phénomènes physico-chimiques, inverses, simultanés, et dont les actions différentielles régissent sa croissance, sa maturité, sa multiplication et sa vieillesse. Ce sont les phénomènes d'assimilation et de désassimilation. Ces phénomènes ne se rencontrent pas dans les cellules artificielles.

— Les radiations lumineuses et la richesse azotée du blé. Note de M. Dumont.

Les radiations de la partie droite du spectre sont celles qui agissent le plus efficacement sur la migration des matières azotées, et en particulier du gluten, dans les grains de froment pendant la phase de maturation des épis ; et comme elles provoquent ou favorisent la formation des albuminoïdes, on peut affirmer que leur action physiologique n'a pas moins d'importance que celle de la partie gauche du spectre, même au point de vue de la synthèse végétale.

— Influence de la valence des métaux sur la toxicité de leurs sels. Note de M. Henri Micheels.

— Sur la genèse de matières protéiques par un microbe pathogène aux dépens de principes chimiquement définis. Note de MM. Galimard et Morel.

Le microbe de la diarrhée verte, cultivé dans un bouillon de culture ne contenant que du glycocolle comme principe azoté, contient une matière présentant toutes les réactions générales des albuminoïdes.

— Sur une espèce nouvelle du genre Icticyon (Speothos) provenant de l'Equateur. Note de M. Trouessart.

— Influence du milieu géographique sur le developpement de la taille humaine. Note de M. Eugène Pittard.

— Recherches sur la nutrition : bilan de l'azote et du chlorure de sodium. Note de M. Letulle et Mlle Pompilian.

— Appareil pour la chloroformisation (appareil Roth Drœger, dosage d'oxygène de Guglielminetti). Note de M. Guglielminetti.

— Sur la conservation du chloroforme et sur un dispositif indicateur de son altération accidentelle. Note de MM. Pierre Bretteau et Paul Woog.

— Action physiologique de la résine d'Euphorbe. Note de M. L. Pénières.

— Sur la nature du virus vaccinal, Note de MM. Nicolle et Adil-Bey.

— Causes de l'altération du beurre. Contrôle bactériologique de la fabrication. Note de M. Mazé.

Le seul moyen de produire un beurre susceptible de se conserver, c'est de conduire la fabrication de manière à détruire les bactéries nuisibles. Pour arriver à ce résultat, il est indispensable d'établir un contrôle bactériologique au moyen de cultures en tubes. Il sera facile de reconnaître le ferment lactique qui n'est pas nuisible au milieu des bactéries nuisibles. Cette vérification permettra d'apporter des améliorations à la fabrication.

— Sur la constitution géologique de la région de Céhzery (Ain). Note de M. Attalle Riche.

— M. Chalvet adresse une note intitulée : « Nouvelles classification des corps simples, en fonction des poids atomiques. »

Séance du 31 décembre. — M. H. Becquerel est élu vice-président de l'Académie pour l'année 1907.

— MM. Maurice Lévy et Bornet sont élus Membres de la Commission administrative pour l'année 1907.

— Appareils enregistreurs de l'atmosphère solaire. Note de M. H. Deslandres.
— Sur les observations de nébuleuses faites à l'Observatoire de Paris. Note de M. G. Bigourdan.
— Sur une méthode de mesure des résistances opposées par les métaux à des déformations rapides. Note de M. P. Vieille et R. Liouville.
— Sur la lactone butyrique et le glycol succinique biméthylé dissymétrique. Note de M. Louis Henry.
L'action du méthyliodure de magnésium sur la lactonne butyrique, obtenue par distillation de l'acide γ-chlorobutyrique, donne le glycol succinique biméthylé dissymétrique

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix} \rangle C\,(OH) - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$$

qui est à la fois alcool primaire et tertiaire. Cet alcool, sous l'action du chlorure d'acétyle, donne une chloroacétine

$$(H^3C)^2 - CCl - CH^2 - CH^2 - CH^2\,(C^2H^3O^2)$$

bouillant à 132°. L'acide chlorhydrique ne donne pas de monochlorhydrine mais l'oxyde

$$(CH^3)^2 = \underbrace{C - CH^2 - CH^2 - CH^2}_{O}$$

On obtient une monochlorhydrine isomère à celle que l'on espérait préparer en faisant agir le γ chlorobutyrate d'éthyle sur le méthylbromure de magnésium. Cette chlorhydrine n'est pas distillable sous l'influence de la chaleur, elle donne naissance à l'oxyde signalé plus haut ; avec l'acide chlorhydrique elle donne une dichlorhydrine. Le glycol succinique, chauffé avec de l'acide sulfurique à 15 °/₀ environ, donne son anhydride, l'oxyde de tétraméthylènebiméthyl. Cet oxyde est un liquide bouillant à 95° sous 750 millimètres.
— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :
1° Carl Friedrich Gauss Werke, Band VII. *Theoretische Astronomie*;
2° *Aliments, chimie, analyse, expertise, valeur alimentaire*, par A. Balland.
— Sur la conductibilité accompagnant la détente des gaz. Note de M. Bloch.
— Remarques sur la thermodynamique des mélanges non homogènes. Note de M. Emile Bose.
— Sur un nouveau siliciure de manganèse. Note de M. G. Gin.
Ce nouveau siliciure a été obtenu par réduction de la rhodonite au four électrique. Il répond à la formule Si^2Mn^3. Il est cristallin, raye le verre et non le corindon, sa densité a + 15° et 6,05, il est fusible à 1 250-1 300°. Le produit est mélangé d'impuretés telles que fer, aluminium, phosphore, soufre, carbone et autres corps non dosés.
— Sur la solubilité du carbone dans la fonte, dans le protosulfure de manganèse. Note de M. Houdard.
Le protosulfure de manganèse dissout aussi bien le carbone amorphe que le diamant qui se sépare sous forme de graphite.
— Densité de l'acide chlorhydrique gazeux, poids atomique du chlore. Note de MM. Ph.-A. Guye et G.-Ter. Gazarian.
Le poids moléculaire exact du gaz chlorhydrique a été calculé par la méthode de réduction à 0° des éléments critiques. Il a été trouvé égal à 36,469, d'où le poids atomique du chlore égale 36,469 : 1,008 = 35,461.
— Sur le point de fusion des hydrocarbures homologues du méthane. Note de M. Tsakalotos.
On peut calculer les points de fusion des hydrocarbures ($C^{16}H^{34}$ — $C^{60}H^{122}$), qui forment une courbe régulière, au moyen de la formule empirique

$$\Delta_n = \frac{85 - 0{,}01812\,(n-1)^2}{n-1}$$

Δn représentant la différence entre le point de fusion d'un hydrocarbure de la série et celui de son homologue supérieur et n le nombre des atomes de carbone de l'hydrocarbure.
— Etude de l'influence des radicaux sur le caractère des valences complémentaires de l'oxygène. Note de M. Tchelinzef.
Il résulte de cette note que, à en juger par l'effet thermique produit, le remplacement, dans les éthers de la série grasse, des radicaux les uns par les autres ne modifie que fort peu le caractère des valences complémentaires de l'oxygène.
— Condensation des hydrazines avec la nitrile acétylénique. Méthode générale de synthèse des pyrazolonimines. Note de MM. Moureu et Lazennec.
Les auteurs, continuant leurs recherches sur les nitriles acétyléniques, ont condensé l'hydrate d'hydrazine, 1 molécule + $\frac{1}{4}$ avec 1 molécule d'un nitrile acétylénique, et ont obtenu des corps qu'il considère comme des pyrazolonimines d'après leur résistance à la saponification, ils ne donnent pas de cétone

par l'action de l'acide chlorhydrique. Seidel avait déjà obtenu des composés identiques par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la cyanacétophénone.

— Transposition de l'hydrobenzoïne; étude des alkylhydrobenzoïnes et de quelques glycols trisubstitués. Note de MM. Tiffeneau et Dorlencourt.

Tous ces glycols, possédant un radical aromatique au voisinage de l'oxhydrile le plus résistant, subissent une transposition moléculaire qui les transforme en aldéhyde. Cette transposition a lieu suivant deux types :

I $C^6H^5CHOH - COH\ (R) - C^6H^6 \longrightarrow CHO - C\ (R)\ (C^6H^4)^2$

II $C^6H^5CHOH - COH\ (R.\ R) \longrightarrow CHO - C\ (R)^2\ C^6H^5$

Le premier type donne lieu à une transposition intégrale en aldéhyde ; le deuxième type ne donna qu'une faible quantité d'aldéhyde.

En chauffant de la méthylhydrobenzoïne fusible à 140° avec de l'acide sulfurique au 1/5, on obtient l'αα-diphénylpropanol bouillant vers 187-191° sous 22 millimètres, l'éthylhydrobenzoïne donne l'αα-diphénylbutanol bouillant à 316-317°.

— Sur la maladie de l'amertume du vin. Note de M. Trillat.

Les vins amers contiennent de l'aldéhyde et de l'ammoniaque. L'aldéhydate d'ammoniaque oxydé est susceptible de fournir à la benzine une résine amère. La résine d'aldéhyde étant entraînable par la vapeur d'eau par conséquent la partie amère du vin doit donc passer à la distillation ; c'est ce que l'expérience confirme et ce résultat confirme l'amertume et le jaunissement de certaines eaux-de-vie conservées dans des flacons de verre.

— Sur les mutations germinaires culturales dans les *solanum* tubérifères. Note de M. Edouard Heckel.

— Quelques essais sur le greffage des Solanées. Note de M. Griffon.

— Production par traumatisme et fixation d'une variété nouvelle de maïs, le *Zea mays var.*, pseudo-androgyna. Note de M. Blaringhem.

— Recherches sur la culture de l'asperge dans l'Auxerrois. Note de MM. Eug. Rousseaux et Ch. Brioux.

— Sur l'existence de formations lymphoïdes globuligènes chez les Gammarides. Note de M. L. Bruntz.

— Sur une antilope nouvelle du centre africain : Cephalophus Leopoldi. Note de MM. Maurice de Rotschild et Henri Neuville.

— Influence d'une faible quantité d'émanation du radium sur le développement et la métamorphose des Batraciens. Note de M. Wintrebert.

— Sommeil diurne et sommeil nocturne. Note de M. Vaschide.

— Traitement par l'iode de la pustule maligne. Note de M. Andrès F. Llobet.

— Sur les charriages du versant nord des Pyrénées entre la vallée de l'Ariège et le Roussillon. Note de M. Léon Bertrand.

— Sur d'anciennes expériences de M. Daubrée et de M. de Chancourtois relatives à l'imitation artificielle des chaînes de montagnes. Note de M. Stanislas Meunier.

Dans cette note, M. Stanislas Meunier fait remarquer que, bien avant M. Mirtz, Daubrée avait signalé dans ses *Etudes synthétiques de géologie expérimentale*, des expériences faites avec un ballon surgonflé, recouvert d'un enduit non rétractile. M. de Chancourtois a aussi publié, en 1898, dans le compte rendu du Congrès international de géologie, une note ayant pour titre : *Imitation automatique des chaînes de montagnes sur un globe.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 7 novembre 1906.

1. *Enlevages-réserves sur indigo cuvé, réservant une surimpression enlevage sur le même fond.* Pli cacheté n° 863 du 27 mars 1896, déposé par MM. Kœchlin frères. — L'auteur prépare le tissu en albumine ; on imprime un enlevage-réserve composé d'un colorant plastique additionné de bichromate, soude caustique, sulfate de zinc et kaolin. On surimprime les couleurs ordinaires et on passe en acide oxalique et sulfurique.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Léon Bloch.

2. *Hydrosulfites.* — M. Grandmougin expose les résultats qu'il a obtenus en cherchant à préparer les hydrosulfites avec différents métaux.

3. *Mordant d'étain dans les tapisseries coptes d'Antinoé.* — MM. Albert Scheurer et Silbermann ont constaté dans les jaunes de ces tapisseries la présence d'un mordant double d'étain et d'alumine. Ces tapisseries remontent à une période qui s'étend environ du IIIe au VIe siècle de notre ère.

4. *Blanchiment des fibres textiles.* Emulsions d'hydrocarbures dans l'eau de savon et eau oxygénées Pli cacheté n° 891, déposé par M. Gassmann le 26 mai 1896. — M. Binder, chargé d'un rapport sur ce travail, conclut au dépôt du pli aux archives, le pli ne mentionnant rien de nouveau. — Adopté.

5. *Blanchiment continu du coton.* Pli cacheté n° 841, déposé par MM. Tigerstedt et Endler le 19 novembre 1895. — Le rapport de M. Binder conclut également au dépôt de ce pli aux archives. — Adopté.

6. *Nouveau mode de formation des hydrols et des aldéhydes.* Pli cacheté n° 908, déposé le 7 août 1896 par M. E. Nœlting. Ce pli contient deux travaux de M. Emile Suais, chimiste à Paris :

1° Nouveau mode de formation des hydrols et des aldéhydes ;

2° Action des diazoïques sur les dérivés amidés du di- et tri-phénylméthane.

Le comité charge M. Freyss de l'examen de ce travail.

7. *Nouvelles matières colorantes dérivées du triphénylméthane.* Pli cacheté n° 825, déposé par M. Prud'homme le 8 juillet 1895. — Par la réduction dans des conditions spéciales, des nitro-tétraméthyldiamidotriphénylméthanes, l'auteur obtient des nitro-tétraméthyltriamido-oxy-triphénylméthanes qui, par oxydation, donnent des colorants bleu vert et vert jaune.

La leucobase orthoamidée et métahydroxylée donne par diazotation et ébullition une dioxy-base s'oxydant en un colorant teignant en noir la laine, la soie et le coton mordancé en tanin émétique.

L'examen de ce travail est confié à M. E. Nœlting.

8. *Sur les fonctions chimiques des textiles.* — M. Vignon a étudié les fonctions des textiles envisagés comme molécules chimiques et est arrivé aux conclusions suivantes :

Les textiles doivent être envisagés comme des molécules chimiques spécifiquement actives ;

Les textiles animaux ont des fonctions chimiques, acides et basiques ;

Les textiles végétaux sont privés de fonctions basiques et possèdent des fonctions acides faibles comparables à celles des alcools ;

Les corps poreux comme le charbon de bois sont inertes au point de vue chimique ;

L'activité chimique des textiles augmente avec la dilution de la solution aqueuse, ce qui explique l'épuisement de certains bains de teinture par les textiles.

Le comité vote l'impression de ce travail au Bulletin.

9. *Conversion bleue sur vert méthylène.* — *Bleu méthylène généré sur fibre*, de MM. J. Heilmann et Cie et M. Battegay. — Le rapport de M. Cam. Favre sur ce travail conclut à son insertion au Bulletin. — Approuvé.

10. *Enlevage sur grenat α-naphtylamine.* Rongalie + alizarine, nitroalizarine, bordeaux d'alizarine, auramine, indigo, anthraquinone. Plis cachetés nos 1621 et 1622, de M. Ch. Sunder, du 26 mars 1906. — M. Henri Schmid, chargé de l'examen de ces deux plis, donne lecture de son rapport qui conclut à la publication au Bulletin des deux plis, et de son rapport. — Adopté.

11. *Analyse des métaux par électrolyse*, par MM. Hollard et Bertiaux. — MM. Dunod et Pinat, éditeurs, envoient, à titre gracieux, un exemplaire de cet ouvrage. Le comité leur présente ses remercîments et charge M. Wild d'examiner le traité.

12. Sur la proposition de M. Henri Schmid, le comité demande à la Société industrielle la nomination de M. Ulrich, aucien chimiste des Farbwerke Meister Lucius et Bruning, comme membre correspondant de la Société, dont il est déjà membre ordinaire.

La séance est levée à 7 heures.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 12 octobre 1906.

M. Caux fait une intéressante communication sur un procédé permettant d'enduire d'un mordant gras oxydé des tissus épais tels que des velours de jute et de lin. Ces tissus, en effet, si on les imprègne avec les huiles sulfonées ordinaires (sulforicinates), doivent être séchés sur cette préparation, ce qui expose à bien des inconvénients, étant donné leur poids et leur épaisseur ; de plus, ils gardent une odeur peu recherchée. M. Caux foularde ces tissus dans une solution de savon d'oléine (savon de pulpe) et sans séchage, les imprègne d'une solution de chlorure de chaux ; le corps gras se trouve fixé à l'état de sel de calcium et, de plus, il subit une oxydation par l'action de l'hypochlorite. On lave et sèche sans inconvénient ; on procède ensuite aux opérations ordinaires de la teinture. Ce procédé a l'avantage de donner un aspect brillant au tissu. M. Caux présente à l'appui divers échantillons de ce genre de fabrication, particulièrement des rouges d'alizarine.

Le pli cacheté de M. Horace Kœchlin, n° 472, ouvert en dernière séance générale, est confié à l'examen de M. L. Rouen.

M. M. Dutoit rend compte de l'examen qu'il a entrepris de plis cachetés de M. Horace Kœchlin ; il expose les différents essais qu'il a commencés sur les procédés indiqués par Horace Kœchlin pour rendre inverdissable le noir d'aniline par diazotation et copulation avec les différents développeurs connus : β-naphtol, phénol, résorcine, carbonate de soude, diamine. Les résultats obtenus ont paru intéressants à notre collègue, qui a décidé de poursuivre ces essais avec la collaboration de M. C. Kurz, notamment en ce qui concerne le développement avec le dioxy-naphtalène 2-7, recommandé par l'auteur du pli.

M. Michel présente quelques observations au sujet de la dénaturation de l'acide acétique commercial à l'aide de l'acide formique, que l'administration a bien voulu adopter. Il demande que la dose de dénaturant ne soit pas la même pour un acide à 50 °/₀ que pour un acide à 80 °/₀, en un mot, qu'il soit tenu compte de la concentration de l'acide dénaturant et de l'acide à dénaturer. Le Comité est absolument de l'avis de notre collègue et M. Blondel veut bien se charger de rédiger dans ce sens une petite note qui sera lue en prochaine séance générale et adressée à l'administration.

Séance du 16 novembre 1906.

M. Blondel présente à nouveau la note sur la dénaturation de l'acide acétique commercial, qui a été lue à la dernière assemblée générale. Cette lecture donne lieu à d'utiles observations de la part de plusieurs de nos collègues.

Le pli cacheté de Horace Kœchlin, nº 473, ouvert en dernière séance générale, indiquant un procédé pour rendre solide à la lumière le rouge de paranitraniline sera publié au Bulletin.

M. L. Rouen rend compte de l'examen du pli cacheté de Horace Kœchlin dont il avait été chargé. Sur la demande de notre collègue, ce pli sera publié au Bulletin.

M. A. Dubosc lit un intéressant travail sur la préparation de l'aldéhyde et des dérivés aldéhydiques par l'acétylène et certains sels de mercure au maximum.

Séance du 14 décembre 1906.

La Commission, chargée d'examiner l'ouvrage de M. Francis-J.-B. Beltzer, intitulé : « La Grande Industrie tinctoriale », dont l'auteur a fait hommage à la Société Industrielle, rend compte de cet examen. Les rapporteurs estiment que cet ouvrage, malgré son cadre restreint, est susceptible de rendre des services signalés aux débutants dans l'industrie. Ils proposent d'adresser à l'auteur les félicitations du Comité de chimie pour cet utile ouvrage. Adopté à l'unanimité.

Sur la demande de M. Balanche, notre collègue, M. Hoffmann est adjoint à la Commission chargée d'examiner l'ouvrage de M. Mercklen sur « La Fabrication des Savons ».

L'ordre du jour appelle la revision annuelle du programme des prix.

Les prix portant les nºs VI, VII, IX, ne présentant plus d'intérêt, sont supprimés ; il en est de même des prix nºs XXIV et XXV.

Sur la proposition de M. G.-A. Le Roy, de nouveaux prix sont institués :

1º Médaille d'or pour un nouveau procédé Industriel produisant l'ozone pratiquement et économiquement.

3º Médaille d'or pour la fabrication des nitrites alcalins par l'électrolyse ;

3º Médaille d'argent pour un procédé économique et pratique d'épuration de l'acétylène, produisant ce gaz à l'état inodore ;

4º Médaille d'or pour un procédé de fabrication industrielle du caoutchouc par synthèse ;

5º Médaille d'or pour un procédé pour l'application des explosifs à la production des forces motrices.

(Les deux premiers devront trouver leur place à côté du prix portant actuellement le nº XVII).

A propos d'une démission que le Comité regretterait d'avoir à enregistrer, M. O. Picquet pense qu'il serait peut-être intéressant d'étudier la création de membres honoraires, comme cela existe dans d'autres Sociétés.

NÉCROLOGIE

Donato Tommasi

Le mois dernier s'est éteint un ancien collaborateur du *Moniteur*, Donato Tommasi, docteur ès sciences.

Tommasi travailla d'abord la chimie à l'Etranger, puis au laboratoire de Schützenberger, mais il dirigea dans la suite ses travaux vers l'électricité et l'électro-chimie. Il imagina de substituer à l'acide azotique, comme dépolarisant de la pile Bunsen, l'azotate de soude ; la pile ainsi conçue figura même avec un certain succès à l'Exposition d'électricité de 1881, à une époque où l'on croyait encore pouvoir arriver à s'éclairer économiquement à l'aide des piles. Il écrivit de nombreux articles dans le *Moniteur*, entre autres : 1877. Sur les états allotropiques de l'hydrogène. Explication de la force catalytique. — 1879. Réductions électrolytiques. — 1887. Les hydrates ferriques. — 1896. Extraction et affinage des métaux par électrolyse. Désargentation électrolytique du plomb. — 1897. L'hydrogène naissant. — 1906. L'étain spongieux, etc., etc.

Il fut un des premiers à démontrer l'inexactitude du principe du travail maximum, et découvrit la loi réelle du déplacement des corps les uns par les autres qu'il calculait des plus facilement. Ceci lui valut la haine de Berthelot qui s'exerça de la façon suivante. Auteur d'un gros *Traité d'électrochimie* où pour *la première fois* les anciennes mesures électriques furent transformées par lui dans les mesures actuelles, il devait recevoir un prix de la Société d'Encouragement. M. Marcelin Berthelot l'apprit, fit sa tournée et Donato Tommasi n'eut pas de prix. Il n'en avait pas besoin du reste pour être apprécié à sa juste valeur et ses recherches consciencieuses et exactes pourront toujours être consultées avec fruit.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIe — Ire PARTIE

Livraison 783 — MARS — Année 1907

ACTION DE L'IODE SUR LA PEROXYDASE

Par M. A. Bach.

La peroxydase, telle qu'elle peut être extraite de certaines plantes, notamment des rhisomes de raifort ou d'iris, active le peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation de l'acide iodhydrique, dans l'oxydation des amines aromatiques et dans celle des phénols monovalents et polyvalents. Autant que l'expérience acquise permet de le juger, aucun autre corps ne peut être oxydé par la peroxydase avec le concours du peroxyde d'hydrogène. Si nous examinons ces trois catégories de corps, nous constatons qu'ils n'ont de commun que la présence d'hydrogène mobile, par conséquent, facilement oxydable, dans leur molécule. Au point de vue de leurs fonctions chimiques, ils diffèrent très considérablement les uns des autres : l'acide iodhydrique, qui forme à lui seul la première catégorie, est un acide minéral, les amines sont des bases organiques et les phénols sont des alcools tertiaires.

D'après la loi de la spécificité qui préside à l'action des ferments, la peroxydase devrait donc renfermer au moins trois ferments distincts, un pour activer le peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation de l'acide iodhydrique, un autre pour les amines aromatiques, un autre encore pour les phénols. Seulement, dans les nombreuses recherches que j'ai faites jusqu'à présent sur les matières végétales contenant de la peroxydase, j'ai constaté que les trois phénomènes d'activation *ne se manifestaient jamais séparément*. Les organes ou extraits qui activaient le peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation de l'acide iodhydrique, l'activaient aussi dans celle des amines aromatiques et dans celle des phénols. Mais cette observation ne peut encore être considérée comme une preuve probante de l'homogénéité de la peroxydase. Elle s'expliquerait tout aussi bien en admettant que les trois peroxydases hypothétiques coexistent dans les plantes et se précipitent simultanément lorsqu'on traite les extraits végétaux par l'alcool absolu.

En partant de cette supposition, j'ai cherché à séparer, ou au moins à différencier, les trois peroxydases spécifiques contenues dans la peroxydase ordinaire. En premier lieu, j'ai recouru au moyen classique, à la précipitation fractionnée soit par l'alcool absolu, soit par l'acétone. Mais les résultats obtenus ont été nettement négatifs. Les fractions, quelles qu'elles fussent, activaient le peroxyde d'hydrogène aussi bien dans l'oxydation de l'acide iodhydrique que dans celle des amines et des phénols.

Une autre méthode pour différencier éventuellement les enzymes spécifiques, consistait à traiter la peroxydase par des agents chimiques. On pouvait espérer que les peroxydases hypothétiques montreraient une sensibilité inégale par rapport aux composés chimiques réputés toxiques pour les ferments.

Comme suite à des expériences antérieures, je me suis attaché à étudier d'une manière plus approfondie l'*action de l'iode sur la peroxydase*. Pas plus que par la précipitation fractionnée, je ne suis parvenu à atteindre le but que je poursuivais. Mais au cours de ces recherches, des observations relatives à l'action de l'iode sur la peroxydase ont été faites qui présentent un certain intérêt au point de vue physiologique et que je me propose de consigner dans cette note.

Le fait que la peroxydase — ou pour être plus précis, la faculté de celle-ci d'activer le peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation de l'acide iodhydrique — est relativement peu affectée par

l'action de l'iode, a déjà été relaté dans un travail antérieur [1]. Mais au point de vue de la question qui m'occupait, il importait aussi d'étudier la manière dont la faculté de la peroxydase d'activer le peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation des phénols est affectée par l'iode. La suppression de ce phénomène d'activation serait ici la preuve la plus sûre de ce que, dans la peroxydase, chaque fonction est représentée par un enzyme distinct.

Les expériences ont d'abord été instituées avec un extrait de racines de raifort préparé comme il a été décrit dans un travail antérieur [2]. La teneur de cet extrait en peroxydase solide a été déterminée en laissant couler 100 centimètres cubes d'extrait dans 1 litre d'alcool absolu, recueillant quantitativement sur un filtre taré le précipité formé, lavant à l'alcool absolu, faisant sécher à 30° dans le vide sur du chlorure de calcium et pesant. 100 centimètres cubes d'extrait ont fourni 0,520 gr. de peroxydase solide. Celle-ci a été redissoute quantitativement dans 100 centimètres cubes d'eau, et 20 centimètres cubes de cette solution (représentant le même volume de l'extrait initial) ont été ajoutés à un mélange de 1 gramme de pyrogallol dans 50 centimètres cubes d'eau et de 30 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène à 1 %. La purpurogalline formée a été recueillie au bout de 24 heures sur un filtre taré, lavée avec 200 centimètres cubes d'eau, séchée à 105° jusqu'à poids constant et pesée. Obtenu : 0,230 gr. de purpurogalline. 20 centimètres cubes d'extrait, traités exactement de la même manière par le mélange de pyrogallol et de peroxyde d'hydrogène, ont fourni 0,227 gr. de purpurogalline. Il résulte de cette détermination que la peroxydase peut être précipitée quantitativement de sa solution, c'est-à-dire sans rien perdre de son pouvoir activant, à la condition d'employer la quantité voulue d'alcool. La détermination du pouvoir activant faite d'après la méthode décrite antérieurement a indiqué que 200 centimètres d'extrait (= 0,104 gr. de peroxydase solide) entraient en réaction en l'activant avec 0,11 gr. de peroxyde d'hydrogène.

Les expériences relatives à l'action de l'iode sur la peroxydase ont été faites comme il suit :

160 centimètres cubes d'extrait de raifort ont été traités par 40 centimètres cubes de solution d'iode et à différents intervalles, 25 centimètres cubes de ce mélange ont été ajoutés à un mélange de pyrogallol (1 gramme dans 45 centimètres cubes d'eau) et de peroxyde d'hydrogène (30 centimètres cubes de solution à 1 %), et la purpurogalline formée a été pesée. Pour préparer la solution iodée, un poids déterminé d'iode chimiquement pur a été dissous dans l'alcool fraîchement redistillé.

Trois séries d'expériences ont été faites avec des quantités croissantes d'iode et des quantités constantes de peroxydase. Pour chaque série, une expérience de contrôle a été faite avec la quantité correspondante d'iode en l'absence de peroxydase et avec 20 centimètres cubes d'extrait sans addition d'iode. Par des expériences préliminaires, il a été établi que l'iode active le peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation du pyrogallol en déterminant la formation de purpurogalline [3].

Les résultats obtenus dans les trois séries d'expériences, sont consignés dans le tableau suivant :

I. — 160 centimètres cubes d'extrait, 0,060 gr. d'iode dans 40 centimètres cubes d'alcool.

25 CENTIMÈTRES CUBES DE MÉLANGE POUR CHAQUE ESSAI

Durée de l'action de l'iode.	Au début	Après 2h	Après 4h	Après 30h	Après 76h	Après 120h	Après 200h
Purpurogalline.	0,229 gr.	0,228 gr.	0,237 gr.	0,252 gr.	0,263 gr.	0,287 gr.	0,298 gr.
Expérience de contrôle . .	0,0075 gr. d'iode en l'absence de peroxydase						0,039 »
» » . .	20 centimètres cubes d'extrait sans addition d'iode						0,228 »

II. — 160 centimètres cubes d'extrait, 0,300 gr. d'iode dans 40 centimètres cubes d'alcool.

Durée de l'action de l'iode	Au début	Après 3h	Après 24h	Après 48h	Après 130h	Après 300h
Purpurogalline	0,391 gr.	0,392 gr.	0,398 gr.	0,400 gr.	0,408 gr.	0,424 gr.
Expérience de contrôle	0,0375 gr. d'iode en l'absence de peroxydase. . . .					0,110 »
» »	20 centimètres cubes d'extrait sans addition d'iode. .					0,226 »

(1) *Berichte*, t. XXXVII, p. 3786, *Moniteur Scientifique*, t. XX, p. 552 [1906].
(2) *L. c.*
(3) La purpurogalline a été identifiée par la coloration bleue qu'elle fournit avec les alcalis, par sa solubilité dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge orangé et par la formation de napthaline lors de la distillation avec la poudre de zinc. Le résidu de distillation contenait de l'iode sous forme d'iodure de zinc. Celui-ci a été extrait par l'eau chaude, la solution filtrée a été acidulée, après refroidissement, par l'acide acétique et traitée par le peroxyde d'hydrogène en présence d'empois d'amidon. Le mélange s'est coloré immédiatement en bleu.

III. — 160 centimètres cubes d'extrait, 0,600 gr. d'iode dans 40 centimètres cubes d'alcool.

Durée de l'action de l'iode	Au début	Après 2h	Après 18h	Après 40h	Après 120h	Après 200h
Purpurogalline	0,429 gr.	0,426 gr.	0,424 gr.	0,420 gr.	0,405 gr.	0,389 gr.
Expérience de contrôle	0,075 gr. d'iode en l'absence de peroxydase					0,226 »
» »	20 centimètres cubes d'extrait sans addition d'iode					0,228 »

En analysant le tableau ci-dessus, on arrive aux conclusions suivantes :

1° Lorsqu'on emploie 0,0075 gr. d'iode par 20 centimètres cubes d'extrait, le pouvoir activant de la peroxydase ne subit aucune modification pendant les premières heures de l'action de l'iode. Ensuite, il monte graduellement et après 200 heures, la quantité de purpurogalline formée s'élève à 0,298 gr. soit 0,069 gr. = 30,1 % en excès sur la quantité obtenue au début de l'expérience ;

2° L'addition d'iode à la peroxydase dans la proportion de 0,0375 gr. par 20 centimètres cubes d'extrait provoque dès le début une augmentation considérable de la quantité de purpurogalline formée. Cette augmentation dépasse de 0,055 gr. la quantité de purpurogalline fournie par l'iode seul. Par l'action plus prolongée de l'iode, le pouvoir activant de la peroxydase continue à augmenter lentement, et au bout de 300 heures, l'excédent de purpurogalline sur la somme des quantités obtenues dans l'expérience de contrôle, s'élève à 0,090 gr. = 26,5 % ;

3° En employant 0,075 gr. d'iode par 20 centimètres cubes d'extrait, on arrive du coup au maximum de purpurogalline qui, dans la précédente expérience, n'a été atteint qu'après 300 heures d'action de l'iode. Excédent sur les nombres fournis par l'expérience de contrôle, 0,0669 = 18,7 %. Après la première heure d'action, le pouvoir activant de la peroxydase tend à diminuer graduellement.

Tous ces faits s'expliquent, à mon avis, très simplement en admettant que *l'extrait de raîfort contenait, à côté de peroxydase formée, le zymogène de celle-ci.* Sous l'action de l'iode, ce zymogène se transforme en peroxydase active, d'autant plus rapidement que la quantité d'iode en présence est plus grande. Le fait qu'il existe des zymogènes pour les oxydases et les peroxydases, a déjà été énoncé par A.-F. Woods (1) à la suite de ses observations sur la manière dont ces ferments se comportent étant chauffés à 100°.

En face des résultats obtenus avec l'extrait de raifort, il était intéressant de voir quelle serait l'action de l'iode sur la peroxydase précipitée.

1 gramme de peroxydase retirée des rhizomes de raifort jeunes et sains, a été dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, et la solution a été filtrée.

La détermination du pouvoir activant a donné le nombre élevé 1,8 (1 gramme de peroxydase activait 1,8 gr. de peroxyde) 140 centimètres cubes de cette solution ont été traités par 0,053 gr. d'iode dans 35 centimètres cubes d'alcool (0,0075 gr. d'iode par 0,1 gr. de peroxydase). et le mélange a été employé à raison de 25 centimètres cubes pour chaque essai, comme il a été décrit plus haut.

Durée de l'action de l'iode	Au début	Après 48h	Après 96h	Après 168h	Après 240h	Après 350h
Purpurogalline	0,376 gr.	0,373 gr.	0,377 gr.	0,372 gr.	0,372 gr.	0,376 gr.
Expérience de contrôle	0,0075 gr. d'iode en l'absence de peroxydase					0,040 »
» »	0,1 gr. de peroxydase sans addition d'iode					0,379 »

On voit que contrairement à ce qui a été constaté dans l'expérience avec l'extrait de raifort, l'addition de 0,0075 gr. d'iode par 0,1 gr. de peroxydase est restée sans influence aucune sur le pouvoir activant de la peroxydase.

Une autre expérience a été faite avec la même peroxydase dans des conditions de concentration et d'activation se rapprochant de celles de l'expérience II (voir plus haut).

0,66 de peroxydase ont été dissous dans 200 centimètres cubes d'eau et de la solution filtrée, 140 cenlimètres cubes ont été traités par 0,263 gr. d'iode dans 35 centimètres cubes d'alcool.

Durée de l'action de l'iode	Au début	Après 48h	Après 96h	Après 140h	Après 216h
Purpurogalline	0,331 gr.	0,337 gr.	0,313 gr.	0,293 gr.	0,285 gr.
Expérience de contrôle	0,0375 gr. d'iode en l'absence de peroxydase				0,112 »
» »	0,066 gr. de peroxyde en l'absence d'iode				0,225 »

L'addition de 0,0375 gr. d'iode par 0,066 gr. de peroxydase n'a donc pas augmenté — à l'inverse de ce qui a été observé dans l'expérience II, — le pouvoir activant propre de la peroxydase, le maximum de purpurogalline obtenue représentant exactement la somme des quantités

(1) U. S. — *Dept. of. Agricult.* Bulletin, n° 18, p. 17.

fournies par l'iode et par la peroxydase employés séparément. Après 48 heures, le pouvoir activant de la peroxydase a commencé à décroître lentement.

Il résulte de ces expériences que la peroxydase solide employée ne contenait pas de zymogène, soit qu'il ait été détruit au cours des opérations auxquelles la préparation de la peroxydase donne lieu, soit — ce qui est plus probable — qu'il ait déjà été transformé en peroxydase active.

En ce qui concerne l'action de l'iode sur la peroxydase, on est frappé de voir combien ce ferment est peu sensible par rapport à cet élément dont l'action est d'ordinaire relativement énergique.

La peroxydase ne se détruit rapidement que sous l'action combinée du peroxyde d'hydrogène et de l'iode et qu'à la condition que les trois corps se trouvent en proportions à peu près équivalentes ([1]). Dans le cas présent, pour abolir complètement la fonction de la peroxydase, il faudrait employer 1,8 gr. de peroxydase d'hydrogène et 1,3 gr. environ d'iode pour 1 gramme de ferment.

Au point de vue physiologique, l'action de l'iode sur l'extrait de raifort contenant à la fois la peroxydase et son zymogène, présente un certain intérêt en tant que la glande thyroïde des mammifères renferme un composé iodé qui joue un rôle important dans les processus d'oxydation dont l'organisme animal est le siège ([2]). La question de savoir si la substance active de la glande thyroïde est capable, comme l'iode libre, de transformer le zymogène de la peroxydase en ferment, ne peut être résolue que par l'expérience. Je me propose également d'étudier à ce point de vue l'influence de quelques autres agents chimiques sur le zymogène de la peroxydase.

Quant à la présence de trois ferments spécifiques dans la peroxydase, les nombreuses recherches que j'ai faites à ce sujet et dont quelques-unes seront publiées plus tard, ne m'ont fourni aucune indication expérimentale permettant de supposer que la peroxydase ne soit pas un ferment homogène. Jusqu'à nouvel ordre, il faut donc en tirer la conclusion que la spécificité de la peroxydase est subordonnée plutôt à l'état dynamique des corps sur lesquels elle agit qu'à leur fonction chimique.

L'état dynamique qui se traduit par la présence d'hydrogène mobile dans la molécule d'acide iodhydrique, d'amines aromatiques et de phénols, semble suffire pour rendre ces corps accessibles à l'action de la peroxydase.

Néanmoins, dans un autre cas, la peroxydase a manifesté une spécificité très nette. Comme M. R. Chodat ([3]) l'a constaté pour la première fois, la peroxydase n'active pas la peroxydase d'hydrogène dans l'oxydation de la tyrosine qui possède cependant une fonction phénolique. D'autre part, j'ai réussi à tirer des pelures de pommes de terre jeunes une peroxydase qui détermine l'oxydation de la tyrosine par le peroxyde d'hydrogène ([4]). C'est donc un cas de spécificité qui range la peroxydase parmi les ferments les plus caractérisés, car, avec la tyrosine, qui renferme un atome de carbone asymétrique, nous entrons dans le domaine des corps optiquement actifs sur lesquels la spécificité des ferments se manifeste de préférence.

---

(1) *Berichte*, XXXVII, 3796 [**1904**].
(2) Voir Enriquez et Sicard. — *Les oxydations de l'organisme*, Paris, **1902**, p. 15.
(3) *Journ. suisse de chim. et de pharm.*, n° 4619 8 [**1905**].
(4) *Berichte*, XXXIX, p. 2126 [**1906**].

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES MATIÈRES ODORANTES

Par **M. Eugène Charabot.**

L'histoire des matières odorantes constitue l'un des chapitres les plus récents de la Chimie organique. Et cependant elle réunit une quantité innombrable de faits qui témoignent de la formidable activité avec laquelle l'étude de cette question a été poursuivie durant ces vingt dernières années. La science, comme toutes choses, obéit aux caprices de la mode et celle-ci a mis en faveur, dans le monde scientifique, les sujets d'étude relatifs aux terpènes et aux huiles essentielles.

En même temps que s'accomplissent d'incessants progrès dans le domaine de la spéculation, l'industrie des parfums se transforme au cours d'une évolution constamment progressive. Tous les jours le parfumeur réalise une nouvelle harmonie d'odeurs qui élève d'un degré son art ; tous les jours la Chimie ajoute une note originale à la gamme des parfums connus, tous les jours se perfectionnent les procédés qui permettent de recueillir les délicats parfums des fleurs. Et tous ces progrès, loin de se contrarier, se complètent et s'enchaînent. L'industrie de la parfumerie satisfait le goût qui s'affine en même temps qu'elle met à la portée des classes modestes de la société un grand nombre de ses produits. En France, c'est surtout la parfumerie fine qui se développe, pour répandre ses exquises créations dans le monde entier. Les compositions les plus originales et les plus délicates ont vu le jour depuis quelques années et le goût du public s'est nettement prononcé en faveur des parfums joignant la finesse à la puissance. C'est qu'il s'est trouvé des hommes suffisamment hardis et clairvoyants pour se soustraire aux préjugés qui avaient entraîné la condamnation des parfums artificiels, alors que ceux-ci devaient devenir plus tard de véritables sources d'originalité.

Il semblait tout d'abord que les produits chimiques fussent exclusivement destinés à entrer dans des compositions de qualité commune, démocratisant en quelque sorte l'industrie de la parfumerie. Mais l'habileté du parfumeur fut telle que le produit artificiel, convenablement associé aux essences naturelles, devint susceptible d'apporter ses qualités de vigueur et d'originalité dans les créations les plus suaves. Ces tentatives ayant été faites avec un art infini, l'accueil réservé par le public raffiné aux compositions nouvelles engagea l'industrie de la parfumerie dans une voie de progrès et de prospérité. Il fallut alors, pour pouvoir associer convenablement le parfum naturel au parfum artificiel, que le premier pût rivaliser de puissance avec le second. Et les progrès effectués récemment dans l'extraction des matières odorantes au moyen des dissolvants volatils ont permis de réaliser cette condition.

En même temps que les diverses branches de l'industrie des parfums évoluaient solidairement vers le progrès, la science y apportait ses lumières toujours plus vives. Au début de la période au cours de laquelle les méthodes précises de la chimie organique ont été appliquées à l'étude des essences, on s'est préoccupé surtout d'extraire de ces substances les constituants les plus importants au point de vue quantitatif. Ensuite on a examiné de près ces constituants de façon à établir les principaux faits de leur histoire et à éclaircir leur structure. Plus récemment, est née la préoccupation de poursuivre d'une façon plus minutieuse l'analyse immédiate des essences et aussitôt la série de leurs constituants a vu s'accroître le nombre de ses termes. C'est ce que montrera l'exposé qui va suivre.

Dans cet exposé, il sera impossible de mentionner tous les travaux effectués durant ces dernières années sur les huiles essentielles et leurs constituants. Je devrai me borner à l'analyse de ceux d'entre eux qui paraissent avoir le plus d'importance, soit au point de vue de la connaissance des faits fondamentaux de l'histoire des corps, soit au point de vue des méthodes de travail et en particulier des méthodes d'analyse.

En vue de donner à cette Revue un caractère de continuité, je me trouverai dans l'obligation de rappeler un certain nombre de travaux déjà analysés dans le *Moniteur scientifique.*

Les diverses recherches dont j'aurai à faire connaître les résultats seront réunies sous les titres : Travaux de physiologie végétale, Travaux de chimie.

I. — Travaux de Physiologie végétale.

L'étude des mécanismes qui président à la formation des matières odorantes et à leur évolution, la recherche des relations existant entre les phénomènes chimiques qui modifient ces substances et les manifestations immédiates de la vie végétale, la connaissance du rôle des essences dans l'économie, constituent autant de problèmes séduisants dont la solution pouvait être poursuivie grâce aux apports de la chimie dans le domaine des parfums.

Les plantes odoriférantes forment deux groupes bien distincts au point de vue de la distribution de leurs principes aromatiques entre les différents organes. Chez les unes l'huile essentielle fait son apparition dans les organes verts ; chez les autres, elle existe exclusivement dans les fleurs. Le premier cas est de beaucoup le plus général. C'est celui que j'ai examiné au cours des recherches que j'ai effectuées soit seul, soit en collaboration avec MM. Hébert et Laloue. La question de la formation des matières odorantes dans les fleurs a été l'objet d'intéressantes recherches de la part de M. Hesse et de ses collaborateurs. J'aurai donc à m'occuper ici : 1° du parfum chez la plante, 2° du parfum chez la fleur.

LE PARFUM CHEZ LA PLANTE

Renonçant à l'ordre chronologique des recherches pour en présenter le résumé d'après un plan rationnel, je diviserai la question en quatre parties :

1° Formation, distribution et circulation des composés odorants ;
2° Evolution des composés terpéniques ;
3° Mécanisme de l'évolution des composés terpéniques ;
4° Signification physiologique des composés odorants.

Formation, distribution et circulation des composés odorants.

Dans le but de pouvoir tirer de ces recherches des conclusions possédant tout le caractère de généralité désirable, MM. Charabot et Laloue ont expérimenté à l'aide de représentants variés du règne végétal. Ils ont examiné le cas des plantes annuelles et celui des plantes vivaces ; ils se sont occupés de végétaux appartenant à des familles différentes, enfin ils ont choisi les plantes soumises à l'expérience de façon à y rencontrer, parmi les produits odorants, les individualités chimiques les plus variées.

Plantes annuelles. — Le cas des plantes annuelles doit, à cause de sa simplicité, être examiné en premier. MM. E. Charabot et G. Laloue (1) ont étudié, correspondant à ce cas, une labiée, le *basilic* (*Ocymum basilicum* L.), dont ils ont suivi l'évolution complète. Cette plante fournit une huile essentielle renfermant, en même temps que des composés terpéniques (linalol et cinéol notamment), une substance non terpénique, l'estragol.

L'ensemble des observations faites dans ce cas a fourni des conclusions assez précises au sujet du mécanisme de la formation et de la circulation des corps odorants.

L'huile essentielle se forme activement dans les organes chlorophylliens jeunes. Durant la période qui précède l'apparition des premières inflorescences, une essence relativement soluble (peu riche en estragol et par conséquent riche en composés terpéniques) s'accumule dans les parties vertes. La composition de cette essence correspond à un produit en quelque sorte rajeuni. Les premières inflorescences qui, d'ailleurs, ne terminent encore que les pousses les plus vieilles, renferment une essence moins soluble, c'est-à-dire plus riche en estragol. Il est probable que, simultanément avec la formation dans les jeunes pousses d'une essenee nouvelle, riche en composés terpéniques, une certaine fraction de ces composés était consommée dans l'inflorescence. Cette manière de voir s'est trouvée appuyée par ce fait que, à l'abri de la lumière, la plante, n'assimilant plus qu'imparfaitement, consomme des composés terpéniques (voir plus loin). Il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'il en puisse être ainsi chez la fleur ; et, d'ailleurs, dans la suite, cette consommation n'étant plus compensée par la formation de nouvelles quantités d'essence, devient manifeste.

Lorsque la floraison est avancée et que la fleur a accompli ses fonctions, on a constaté que le poids d'essence diminuait dans les parties vertes et augmentait dans les inflorescences. En même temps la solubilité de l'huile essentielle décroît dans les parties vertes et y devient moindre que dans les inflorescences. Ce fait permet de penser que les composés odorants se rendent des organes chlorophylliens dans les inflorescences. Effectivement, on conçoit qu'une portion relativement soluble, en dissolution d'abord chez la feuille, gagne la tige par osmose et se déverse ensuite dans la fleur où, au travail de la fécondation et à la formation des réserves, correspond un appel de matériaux organiques. Chaque fois que la combustion des substances, leur condensation ou leur insolubilisation, produira dans la fleur un abaissement de pression osmotique, des principes immédiats s'y rendront venant de la feuille ; les essences y seront appelées ainsi, tout comme les autres substances, mais produits peu solubles arrivant dans un milieu qui en renferme déjà, elles se précipiteront et pourront s'accumuler.

Malgré cela, la solubilité de l'essence d'inflorescences n'augmente pas ; c'est que la solubilité de l'essence de la plante entière décroît par suite de la diminution de sa teneur en composés terpéniques. Il en résulte que ces composés sont partiellement consommés dans l'inflorescence. Mais jusqu'ici la production l'emporte sur la consommation.

Plus tard, lorsque la graine aura mûri, on observera que le poids d'essence aura augmenté dans les parties vertes et décru dans les inflorescences. L'huile essentielle, en s'accumulant dans les organes chlorophylliens, y devient plus soluble (elle s'enrichit en eomposés terpéniques autres que le linalol). Cet ensemble de faits tend à montrer que, à la fin de la végétation, lorsque la fleur a joué son rôle, l'essence revient en partie dans les organes verts. Malgré ce retour à la tige et à la feuille, la solubilité de l'essence d'inflorescence n'a pas décru ; c'est qu'un travail chimique s'est accompli augmentant la solubilité de l'essence de la plante entière. Effectivement, il y a une consommation d'estragol et de composés terpéniques qui l'a emporté sur leur production, et cela notamment en ce qui concerne l'estragol.

Plantes vivaces. — Les plantes vivaces examinées sont différentes au point de vue botanique et aussi au point de vue de leurs principes odorants.

L'*oranger à fruits doux* (*Citrus aurantium* Risso) renferme des composés de la série du linalol et du géraniol. Les expériences relatives à ce cas (2) ont dû être effectuées sur des rameaux qui ne formaient qu'une fraction d'un ou de plusieurs pieds. Elles ont montré toutefois que, comme dans le cas précédent, l'essence se forme plus activement chez les organes jeunes que chez les organes ayant atteint leur plein développement. La tige est sensiblement moins riche que la feuille en composés odorants et la proportion d'huile essentielle qui s'arrête dans le premier de ces organes va en décroissant.

(1) E. CHARABOT et G. LALOUE. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXIII, 236 ; XXXIII, 585.
(2) E. CHARABOT et G. LALOUE. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXV, 912.

L'*oranger à fruits amers* (*Citrus bigaradia* Risso) renferme, dans ses parties vertes, une essence formée de produits de la série du linalol et, dans ses fleurs, une essence renfermant en particulier un éther d'acide amidé, l'anthranilate de méthyle. MM. Charabot et Laloue (1) ont fait de ce cas une étude approfondie qui a conduit aux conclusions suivantes : l'huile essentielle trouve son origine dans les organes verts et notamment dans la feuille. Une partie de l'essence est dissoute dans l'eau de la plante et, par osmose, se rend de la feuille dans la tige où la partie la moins soluble se précipite, tandis que la portion demeurant en dissolution peut continuer de cheminer. L'essence contenue dans la tige possède en effet la composition d'un produit moins soluble que celle contenue dans la feuille. La différence, faible au début, croît au fur et à mesure de la végétation.

L'étude de l'évolution de la fleur (2) a montré que ce sont les pétales qui renferment à la fois le poids absolu le plus grand et la proportion centésimale d'huile essentielle la plus élevée. Pendant la floraison le poids d'huile essentielle augmente sensiblement dans une fleur ; sa proportion centésimale augmente dans la matière fraîche et surtout dans la matière sèche. L'essence des pétales et celle des autres organes floraux ne présentent pas entre elles de sensible différence de composition.

Dans le *mandarinier* (*Citrus madurensis* Loureiro) on rencontre, en même temps que des composés terpéniques, un éther d'acide amidé, le méthylanthranilate de méthyle. Et tout se passe comme dans les cas examinés plus haut (3).

Le *géranium* (*Pelargonium odoratissimum* Willd) élabore des composés de la série du géraniol et du rhodinol. Il présente cette particularité intéressante pour l'étude en question, de ne pas renfermer d'huile essentielle dans ses tiges et de produire des fleurs sans parfum (4). Ce fait concorde parfaitement avec les conclusions formulées plus haut au sujet de la formation des composés terpéniques dans la feuille. On conçoit, en effet, en vertu de cette manière de voir, que les fleurs de géranium ne soient pas odorantes puisque les composés terpéniques produits par les feuilles ne circulent pas à travers les pétioles et les tiges.

Mais jusque-là les expériences effectuées sur des plantes vivaces, sauf celles concernaut le géranium, avaient porté sur une fraction seulement d'un ou de plusieurs pieds. MM. Charabot et Laloue ont voulu, comme dans le cas d'une plante annuelle, suivre toutes les phases de la végétation sur un nombre déterminé de pieds complets. Ils se sont adressés tout d'abord à la *verveine* (*Verbena triphylla* L.) qui contient du citral, du myrcène, de la verbénone, du géraniol. Cette étude a fourni l'occasion de confirmer une fois de plus le fait de la migration des produits odorants de la feuille vers l'inflorescence. Elle a conduit, en effet, à constater que la quantité d'huile essentielle qui apparaît dans les sommités florifères est en rapport avec celle que l'on rencontre dans la tige. Ce dernier organe paraît donc jouer le rôle d'un canal qui relierait la feuille, organe de production de matières odorantes, à la fleur, organe de consommation.

Pendant l'accomplissement des fonctions de la fleur, de l'essence s'est accumulée dans les racines et dans les tiges, tandis que les feuilles et les inflorescences ont perdu une partie de leur matière odorante. La plante a consommé de l'huile essentielle.

En étudiant la composition des essences on a constaté que l'essence d'inflorescences est plus riche en citral que l'essence de feuilles. Il en est de même de la portion qui reste en dissolution dans les eaux de distillation par rapport à la partie qui s'en sépare.

A l'acte de la fécondation correspond un enrichissement en éthers de l'essence d'inflorescences et une diminution de sa teneur en citral. Tenant compte de ce fait que les transformations chimiques qui s'opèrent dans la plante tendent à accroître la proportion de citral, on peut conclure que c'est principalement sur cette aldéhyde que porte la consommation observée. Par conséquent, l'apparition et le séjour des matières odorantes dans la verveine paraissent être régies par le mécanisme suivant : Le géraniol, formé en premier dans les organes verts, s'éthérifie partiellement et se transforme aussi, par oxydation, en citral. Les principes ainsi formés, grâce à leur solubilité relative, peuvent, par diffusion, se rendre dans l'inflorescence où apparaît en conséquence une essence plus soluble que celle qui reste dans la feuille. Dans l'inflorescence, la destruction des principes odorants fournit une partie de l'énergie nécessaire pour produire le travail de la fécondation. Et c'est principalement le citral qui disparaît, probablement par voie d'oxydation.

Enfin, en examinant le cas de l'*absinthe* (*Artemisia absynthium* L.), MM. Charabot et Laloue ont constaté des faits dont la généralité s'est encore affirmée L'essence se forme activement jusqu'au moment de la floraison. Elle ne renferme alors que des traces de thuyone et la tige contient, en faible proportion, une essence moins soluble que celle localisée dans la feuille, tandis que la racine n'en renferme pas encore.

Au début de la floraison, l'essence d'infloresoences est moins soluble que celle de feuilles, ainsi que cela avait été observé dans le cas du basilic. Mais plus tard, il n'en sera plus ainsi, toujours comme lorsqu'il s'agit du basilic. De l'essence apparaît dans la racine où s'accumulent principalement les éthers. La thuyone se forme d'une façon relativement abondante.

Ensuite, lorsque la fleur accomplit ses fonctions, on voit disparaître une partie importante de l'essence : cette matière est consommée pour le travail de la fécondation. Cette conclusion présente un intérêt pratique réel en ce qui concerne l'obtention des meilleurs rendements possibles en essence. Ce sont surtout les feuilles et les inflorescences qui supportent la diminution du poids d'essence. Quel est de ces deux organes celui dans lequel s'effectue la consommation des composés odorants ? Les recherches ont permis de constater que c'est l'inflorescence.

---

(1) E. Charabot et G. Laloue. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 884.
(2) E. Charabot et G. Laloue. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 937.
(3) E. Charabot et G. Laloue. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 195.
(4) E. Charabot et G. Laloue. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXIX, 838.

Lorsque la fructification est achevée, de nouvelles pousses font un apport d'essence qui vient rajeunir le produit que conservaient les organes.

Evolution des composés terpéniques.

Cette étude (1) a déjà été analysée dans le *Moniteur Scientifique.* Je me bornerai donc à en résumer d'une façon très succincte les principales conclusions.

Les éthers prennent naissance notamment dans les parties vertes des végétaux, c'est-à-dire dans le milieu soumis à l'action chlorophyllienne, par action des acides sur les alcools, si bien que les premières transformations subies par les alcools terpéniques sont dues à des phénomènes de déshydratation. Lorsque l'alcool est susceptible de perdre facilement les éléments de l'eau, il donne naissance, en même temps, à l'hydrocarbure correspondant ; c'est ce qui a lieu pour le linalol, $C^{10}H^{17}OH$, dont une partie se déshydrate en fournissant des terpènes, $C^{10}H^{16}$. Les alcools et leurs éthers se convertissent activement en aldéhydes ou en cétones par oxydation, notamment là où la respiration s'effectue avec le plus d'activité.

Ces conclusions, qui ont été dégagées de toute une série de recherches, se trouvent confirmées et précisées au cours des études résumées dans le paragraphe précédent. L'étude de l'évolution des matières odorantes chez l'absinthe au fur et à mesure de la végétation a conduit à l'observation d'un fait qui mérite quelque attention : la présence de thuyone en proportion maxima dans la feuille au moment de la floraison. Mes recherches antérieures avaient montré le rôle de la floraison dans l'apparition des cétones terpéniques. Ce rôle se manifeste encore ici, car les proportions de thuyone, insignifiantes avant la floraison, sont devenues bien supérieures, lors de l'apparition des premières fleurs. Mais, tandis qu'en étudiant la menthe poivrée j'avais trouvé que la menthone s'accumulait dans l'essence d'inflorescences, on observe ici la présence dans l'essence de feuilles d'une proportion de thuyone supérieure à celle trouvée dans l'essence d'inflorescences. Comment expliquer ce fait qui se manifeste d'une façon continue jusqu'au terme de l'évolution de la plante ? Il est probable que la thuyone est détruite par oxydation dans l'inflorescence où une quantité importante d'huile essentielle est effectivement consommée. Par contre, cette cétone ayant une faible solubilité relative (caractère qui a été observé d'une façon certaine), on comprend que sa proportion augmente dans l'essence de feuilles lorsque les composés terpéniques circulent depuis ces organes jusqu'aux inflorescences. Si, au contraire, il s'agit de produits d'oxydation des alcools qui soient relativement solubles, comme c'est le cas du citral, il n'y aura aucune raison pour que ces aldéhydes ou cétones s'accumulent dans l'essence de feuilles. On les rencontrera plus abondamment dans l'essence d'inflorescences, encore que, dans ces organes, ces principes soient consommés par voie d'oxydation comme tendent à le montrer nos recherches effectuées sur la verveine.

Mécanisme de l'évolution des composés terpéniques.

La nature des phénomènes chimiques qui, au sein de la plante, modifient la composition des matières odorantes, ayant été établie par les recherches précédentes, MM. Charabot et Hébert (2) ont voulu mettre en lumière les liens étroits qui relient ces phénomènes chimiques aux fonctions physiologiques de la plante.

Ils ont tout d'abord démontré que l'éthérification chez les végétaux s'effectue par l'action directe des acides sur les alcools préalablement formés et que ce phénomène est favorisé par un agent particulier jouant le rôle de déshydratant. De semblables transformations, étant données les notions récemment introduites dans la science, paraissent dues à l'intervention d'une diastase à action réversible.

Les phénomènes de déshydratation qui nous occupent étant caractéristiques des milieux assimilateurs, il y avait lieu de les étudier dans leurs relations avec la fonction chlorophyllienne. Des expériences nombreuses effectuées dans ce but ont montré que les influences capables de modifier les plantes de façon à les adapter à une fonction chlorophyllienne plus intense favorisent, en même temps, l'éthérification des alcools terpéniques.

Ces résultats devaient conduire MM. Charabot et Hébert à rechercher à l'aide de quel mécanisme la fonction chlorophyllienne peut exagérer l'éthérification. La plante renfermant, en même temps que des éthers composés, un mélange d'alcool libre, d'acide et d'eau, il y avait lieu de se demander si les phénomènes d'éthérification ne sont pas, dans le végétal, régis par les lois de la réversibilité, auquel cas le rôle de la fonction chlorophyllienne, dans le phénomène de formation des éthers, s'expliquerait par l'effet de cette fonction favorable à l'élimination mécanique de l'eau.

L'arrivée de l'eau par les racines et son départ par les organes chlorophylliens sont en relation avec la composition minérale des milieux au contact desquels vivent les racines. En modifiant cette composition, on devait donc exercer une influence sur l'état d'hydratation de la plante et constater que l'addition au sol d'un sel minéral a pour effet, d'une part, de diminuer cet état d'hydratation, d'autre part, de favoriser à la fois l'éthérification des acides et celle des alcools.

C'est donc en se montrant favorable à l'élimination mécanique de l'eau que la fonction chlorophyllienne active l'éthérification. Mais il n'est pas nécessaire que la chlorovaporisation devienne plus intense pour que la formation des éthers se trouve exagérée, elle peut l'être également si l'absorption de l'eau par les racines se trouve réduite ; c'est ce qui a lieu lorsqu'on soumet la plante à l'influence du chlorure de sodium qui réduit l'absorption sans modifier sensiblement la transpiration, ainsi que l'a montré M. Ricôme à la suite des travaux de MM. Charabot et Hébert.

---

(1) Eug. Charabot. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (7), XXI, 207.
(2) Charabot et Hébert. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (8), I, 362.

Signification physiologique des composés odorants.

Les recherches exposées dans les pages qui précèdent ont fait connaître les conditions de formation des composés odorants ; elles ont solutionné les problèmes de la distribution et de la circulation de ces substances, mis en lumière les transformations chimiques qu'elles subissent au fur et à mesure de la végétation, ainsi que les circonstances physiologiques qui président à ces transformations. Pour compléter cette étude sur l'origine et la destinée des matières aromatiques, il reste à résumer une série d'observations faites par MM. Charabot et Hébert (1).

Comparant la menthe poivrée cultivée à l'ombre, à la même plante ayant vécu à la lumière, MM. Charabot et Hébert ont constaté que cette dernière renferme plus d'essence que la plante étiolée. Les auteurs ont ensuite effectué une série de recherches en vue d'observer les variations qui se produisent chez le végétal à partir du moment où il est privé de lumière. Ils ont expérimenté sur le basilic et constaté que, à l'abri de la lumière, la plante est susceptible de consommer l'huile essentielle qu'elle renferme et notamment les composés terpéniques.

Ces résultats montrent que les matières odorantes ne sont pas, comme on a l'habitude de l'affirmer d'une façon tout à fait gratuite d'ailleurs, des composés d'excrétion désormais inutilisables ! Lorsque la plante, placée dans l'obscurité, n'assimile plus que faiblement le gaz carbonique de l'air, ces substances sont détruites soit pour contribuer à la formation des tissus, soit pour fournir une fraction de l'énergie dont le végétal se trouve privé en l'absence de lumière.

Ainsi, les matières odorantes participent au travail chimique de la vie végétale. Quel est le sens de cette participation ?

Pour répondre à cette question, MM. Charabot et Hébert ont examiné, au point de vue de l'accumulation de l'huile essentielle dans les organes verts de la plante, l'influence de la formation des inflorescences. Ils ont constaté que la suppression des inflorescences au fur et à mesure de leur apparition entraîne une accumulation de composés terpéniques dans les organes chlorophylliens. En d'autres termes, l'essence ne pouvant plus s'écouler dans les inflorescences, demeure dans les parties vertes où elle a pris naissance. Donc l'inflorescence reçoit tout d'abord les composés odorants que lui fournit l'appareil chlorophyllien. Il y avait lieu de rechercher, connaissant l'influence de la formation de l'inflorescence, les résultats de l'accomplissement des fonctions de la fleur en ce qui concerne l'huile essentielle. Il a suffi pour cela d'enlever, jusqu'à la fin de la végétation, les inflorescences formées, au lieu d'arrêter l'expérience à l'époque de la floraison comme il avait été fait tout d'abord. MM. Charabot et Hébert ont constaté ainsi que, en écartant les inflorescences au fur et à mesure de leur formation, le poids d'essence produit par chaque pied se trouve presque doublé. En étudiant la distribution des produits odorants entre les diverses parties de la plante, ils ont constaté que les vieilles inflorescences ayant accompli leurs fonctions essentielles conservent moins de produit odorant que n'en emportent les inflorescences systématiquement écartées ; ils ont constaté aussi que le poids absolu d'essence qui demeure dans les parties vertes de chaque pied se trouve accru par suite de la suppression des sommités florifères. Enfin, pour un même poids de substance végétale formée, il subsistera, chez la plante privée de ses fonctions de reproduction, une quantité d'essence plus grande.

Il en résulte que les matières odorantes sont susceptibles d'être utilisées par la plante, en particulier lorsque celle-ci, placée à l'abri de la lumière, ne peut plus assimiler avec la même intensité l'acide carbonique de l'air. Elles participent normalement au travail de la fécondation et de la fructification au cours duquel elles sont partiellement consommées.

Le parfum chez la fleur

La question de la formation et de l'évolution des composés odorants vient d'être examinée dans le cas le plus général, celui où la matière odorante n'apparaît pas seulement dans la fleur, mais bien dans d'autres organes et, en particulier, dans l'appareil chlorophyllien. D'autre part, la plante a été considérée dans l'ensemble de ses organes à divers stades d'une vie et d'une évolution normales. M. Hesse a envisagé une autre question fort intéressante, celle de l'apparition du parfum chez la fleur préalablement séparée des autres parties de la plante et livrée par conséquent à ses seules ressources. Il a entrepris à ce sujet des recherches très méthodiques qu'il a poursuivies d'une façon fort ingénieuse. Les résultats qu'il a obtenus ont été exposés déjà aux lecteurs du *Moniteur Scientifique*. Je tiens, néanmoins, à les résumer à nouveau pour avoir l'occasion de donner une idée d'ensemble du sujet et aussi de formuler quelques conclusions se dégageant à la fois des travaux de M. Hesse et de ceux que j'ai effectués soit seul, soit avec mes collaborateurs.

Il y a quelques années, J. Passy émit l'hypothèse que certaines fleurs coupées, la fleur de jasmin par exemple, sont susceptibles de produire du parfum si on les maintient dans des conditions qui en prolongent la vie. Partant de cette idée, M. Hesse a déterminé la quantité de matière odorante fournie par différentes fleurs selon le procédé d'extraction employé, tel procédé arrêtant brusquement la vie de la fleur et par conséquent fournissant uniquement l'essence accumulée lors du traitement, tel autre procédé prolongeant au contraire la vie de la fleur et permettant de capter, en plus du parfum déjà formé au moment où l'expérience commence, celui qui se formera éventuellement au cours de celle-ci. Remarquons bien qu'il s'agit ici de fleurs séparées de la plante.

Une première étude faite sur le jasmin a montré (2), que l'essence fournie par le produit extrait au moyen des dissolvants volatils ne renferme ni anthranilate de méthyle, ni indol. M. Hesse en conclut que ces principes, qu'il a caractérisés dans l'essence extraite de pommades, prennent naissance pendant

(1) Charabot et Hébert. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 405 ; XXXIII, 580 ; XXXIII, 1121.
(2) A. Hesse. — *D. chem. G.*, XXXIII, 1585.

l'enfleurage, c'est-à-dire après la cueillette de la fleur. D'ailleurs dans une publication ultérieure, le même savant (1) fait connaître les résultats suivants : 1° par enfleurage les fleurs de jasmin fournissent environ dix fois plus d'essence que par extraction au moyen des dissolvants volatils ; 2° l'anthranilate de méthyle se forme pendant l'enfleurage.

M. Erdmann (2) a bien signalé la présence de l'anthranilate de méthyle dans l'essence de jasmin extraite du produit de l'épuisement des fleurs au moyen de l'éther de pétrole, mais M. Hesse (3) a confirmé ses observations antérieures.

Les divers procédés d'extraction lui ont donné par traitement de 1000 kilogrammes de fleurs les résultats ci-dessous :

Essence extraite du produit de l'épuisement de 1 000 kilogrammes de fleurs au moyen de l'éther de pétrole.	Essenre fournie par distillation de 1 000 kilogr. de fleurs.	Enfleurage (1 000 kilogrammes de fleurs)	
		Essence extraite de la pommade : 1 784 grammes	Essence retirée par distillation des fleurs épuisées : 195 grammes
178 grammes	194 grammes	1 979 grammes	

L'essence obtenue par distillation est analogue à celle provenant des produits extraits au moyen de l'éther de pétrole, elle renferme cependant 1,5 % d'anthranilate de méthyle, mais pas d'indol. L'essence extraite de la pommade contient 0,24 0,3 % d'anthranilate de méthyle et environ 2,5 % d'indol.

Que l'opinion de M. Erdmann sur la présence de l'anthranilate de méthyle dans l'essence obtenue au moyen des dissolvants volatils soit justifiée ou non, il résulte nettement des travaux de M. Hesse que la fleur, pendant l'enfleurage, c'est-à-dire lorsqu'on prolonge sa vie après sa cueillette, est susceptible de produire une nouvelle quantité d'essence. D'après ce chimiste (4), l'anthranilate de méthyle et l'indol, en particulier, n'existent pas à l'état libre dans les fleurs de jasmin, mais bien sous forme de combinaisons complexes se dédoublant aisément soit au cours de la distillation, soit pendant l'enfleurage.

En opérant sur la fleur de tubéreuse, M. Hesse (5) a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

Essence extraite du produit de l'épuisement de 1 000 kilogr. de fleurs au moyen de l'éther de pétrole et distillation des fleurs épuisées.	Essence obtenue par distillation.	Enfleurage de 1 000 kilogrammes de fleurs. Essence extraite de la pommade et des fleurs épuisées.
66 grammes	Faible quantité de produit à odeur désagréable.	879 grammes

Ces résultats montrent qu'il se forme pendant l'enfleurage environ 12 fois autant d'essence qu'il en existait primitivement dans la fleur.

L'essence obtenue par enfleurage contient plus d'anthranilate de méthyle que celle provenant des produits retirés par extraction.

La première est plus riche que la seconde en salicylate de méthyle.

Nous avons là encore une confirmation des conclusions précédentes.

Contrairement aux résultats des observations relatives au jasmin et à la tubéreuse, MM. A. Hesse et O. Zeitschel (6) ont constaté que, dans le cas de la fleur d'oranger, c'est le procédé d'extraction de l'essence par distillation qui, au point de vue quantitatif, donne les meilleurs résultats. Par distillation, 1000 kilogrammes de fleurs donnent environ 800 grammes d'essence qui se sépare par décantation et 400 grammes qui restent en dissolution dans les eaux. Au moyen des dissolvants volatils, les auteurs ont obtenu un produit qui a fourni, pour 1000 kilogrammes de fleurs, environ 600 grammes d'essence. Toujours en opérant sur 1000 kilogrammes de fleurs, ils ont extrait, de la pommade préparée par macération, 400 grammes d'essence et de la pommade préparée par enfleurage moins de 100 grammes de matière odorante.

Donc, certaines fleurs, comme le jasmin et la tubéreuse, sont susceptibles de produire, ou plus exactement de libérer du parfum alors qu'on prolonge leur vie. D'autres, au contraire, comme la fleur d'oranger, renferment à l'état libre une quantité d'essence qui n'augmentera plus lorsque la fleur aura été séparée de la plante. Ce résultat présente un réel intérêt surtout si on le rapproche de ce fait que les fleurs de jasmin et de tubéreuse sont précisément produites par des plantes dont aucun des autres organes n'est odorant. L'oranger, au contraire, renferme de l'huile essentielle dans toutes ses parties.

(1) A. Hesse. — *D. chem. G.*, XXXIV, 291.
(2) Erdmann. — *D. chem. G.*, XXXIV, 2281.
(3) A. Hesse. — *D. chem G.*, XXXIV, 2916.
(4) Hesse. — *D. chem. G.*, XXXVII, 1457.
(5) Hesse. — *D. chem. G*, XXXVI, 1459.
(6) A. Hesse et O. Zeitschel. — *J. prakt. Chem.*, (2), LXIV, 245.

Le mécanisme des différents phénomènes observés au cours des recherches qui précèdent peut s'expliquer par l'hypothèse consistant à admettre que les composés odorants existent tout d'abord à l'état de combinaisons généralement inodores, probablement sous la forme de glucosides.

D'ailleurs ce fait se trouve démontré pour un assez grand nombre d'essences et récemment encore MM. Bourquelot et Hérissey (1) ont observé que l'essence de benoîte, qui renferme de l'eugénol, prend naissance sous l'action d'un ferment sur un glucoside.

Il y a donc lieu de penser, me semble-t-il, que le glucoside susceptible de fournir l'essence se forme dans les parties vertes. Le plus souvent il rencontre immédiatement le ferment susceptible de le dédoubler et alors l'essence apparaît dans les parties vertes pour circuler, évoluer et jouer son rôle d'après les lois que j'ai observées. Il se peut même que les conditions de milieu soient si favorables à l'hydrolyse que le glucoside ne puisse exister dans les organes verts, auquel cas la totalité de l'essence s'y trouverait à l'état libre. Dans d'autres cas, le glucoside ne rencontrera le ferment hydrolysant que dans la fleur. Ce sera donc seulement après avoir circulé jusqu'à cet organe qu'il pourra libérer les constituants de l'huile essentielle, et la fleur seule sera odorante.

Il n'est pas impossible que chez certaines fleurs le milieu soit si favorable au dédoublement du glucoside que celui-ci s'y scinde intégralement dès son arrivée. De semblables fleurs, s'il en est, ne donneraient pas par enfleurage des rendements supérieurs à ceux qu'elles fourniraient par les autres méthodes d'extraction, alors même qu'elles proviendraient de plantes ayant toutes leurs autres parties inodores.

La réaction :

Glucoside + Eau = Glucose + Essence

continuera de se produire si l'on enlève l'huile essentielle au fur et à mesure de sa formation. Par conséquent, l'apparition d'une nouvelle quantité de parfum chez la fleur dont on prolonge la vie et dont on élimine constamment la matière odorante, se manifeste comme la conséquence d'un phénomène d'équilibre chimique dans la cellule végétale.

Les phénomènes d'équilibre chimique sont certainement très fréquents chez les êtres vivants. Nous avons eu l'occasion, M. Hébert et moi, d'en signaler un autre exemple au cours de nos recherches sur l'éthérification des alcools chez les plantes et j'ai la conviction qu'ils jouent un rôle important dans les mécanismes de la vie.

II. — Travaux de Chimie.

Pour l'exposé de ces travaux, j'adopterai le mode de classification des huiles essentielles que nous avons préconisé avec M. Justin Dupont en 1897, dans l'*Agenda du Chimiste*. Je passerai donc en revue successivement les diverses fonctions chimiques qui ont des représentants parmi les composés odorants.

Alcools et éthers composés.

1. — Alcools terpéniques et leurs éthers

Sabinol, $C^{10}H^{16}O$.

L'essence de sabine renferme un alcool qui présente l'intérêt tout particulier d'appartenir au groupe des composés pseudo-terpéniques. Cet alcool, découvert par M. Fromm (2), possède une odeur analogue à celle de la thuyone. Par oxydation au moyen du permanganate, il donne de l'acide α-thuyacétogènedicarbonique. M. Fromm (3) a constaté que cet acide perd de l'acide carbonique vers 240° pour donner un acide monobasique non saturé $C^8H^{14}O^2$ et une lactone de même formule. Cette lactone fournissant de l'acide β-oxyvalérianique par oxydation, M. Fromm la représente par la formule

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - \overbrace{CH - CH^2 - CH^2 - CO}^{} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{(CH et CO liés par } O) \end{array}$$

Quant à l'acide non saturé isomérique, il donne de l'acide succinique par oxydation au moyen du permanganate. Aussi l'auteur lui attribue-t-il la constitution

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

(1) Bourquelot et Hérissey. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), XVIII, 369.
(2) Fromm. — *D. chem. G.*, XXXI, 2025.
(3) Fromm. — *D. chem. G.*, XXXIII, 1192.

Ces faits et celui de la facile transformation du sabinol en cymène ont conduit M. Fromm à adopter pour cet alcool la formule de structure :

```
        CH²
        ||
        C
  HC /     \ CHOH
    |  \     |
 H²C \      / CH
        CH
        |
        CH
       /  \
   CH³     CH³
```

Cette formule étant admise, le sabinol se range parmi les composés pseudo-terpéniques de M. Semmler ([1]). Aussi ce savant en a-t-il repris l'étude. Étant donnée la formule :

```
        CH³
        |
        CH
  HC /     \ CO
    |  \     |
 H²C \      / CH²
        C
        |
        CH
       /  \
   CH³     CH³
```

qu'il a adoptée pour la thuyone et les relations existant entre le corps et le sabinol, M. Semmler assigne à l'alcool de l'essence de sabine la constitution :

```
        CH²
        ||
        C
  HC /     \ CHOH
    |  \     |
 H²C \      / CH²
        C
        |
        CH
       /  \
   CH³     CH³
```

Le sabinol est un alcool secondaire. Il ne fournit pas d'éther avec l'anhydride phtalique. Oxydé par le permanganate, il donne d'abord de la sabinolglycérine et, ensuite, comme il a été dit plus haut, de l'acide α-thuyacétogènedicarbonique :

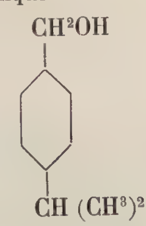
```
        CH²OH
        |
        COH
  HC /     \ CHOH
    |  \     |
 H²C \      / CH²
        C
        |
        CH
       /  \
   CH³     CH³
```

Sabinolglycérine.

```
        CO²H
  HC /       CO²H
    |  \     |
 H²C \      / CH²
        C
        |
        CH
       /  \
   CH³     CH³
```

Acide α-thuyacétogènedicarbonique.

Les acides étendus transforment, à l'ébullition, la sabinolglycérine en alcool cuminique :



L'un des oxhydriles de la glycérine est donc situé sur la chaîne latérale.

D'ailleurs, la réduction du sabinol par le sodium et l'alcool amylique fournit le thuyol. Il en résulte que le sabinol ne doit renfermer qu'une double liaison et que son oxhydrile doit occuper la même position que celui du thuyol. Lorsqu'on fait bouillir peu de temps le sabinol avec de la poudre de zinc, on obtient de la thuyone ; enfin, l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique transforme le sabinol en p-cymène.

Essence de Sabine (*Juniperus sabina* L.). — L'essence de sabine renferme, en même temps que du *sabinol*, du *cadinène*, probablement un peu de pinène et un terpène, le *sabinène* appartenant à la série pseudo-terpénique ([2]). Elle contient également du *diacétyle*, de l'*alcool méthylique* et du *furfurol* ([3]). Les essences de sabine que l'on rencontre dans le commerce présentent entre elles des différences très notables. C'est qu'il existe un grand nombre de variétés très voisines qui, toutes, fournissent des huiles essentielles. Et, d'ailleurs, d'après les botanistes qui se sont spécialement occupés de la question, l'identification de ces diverses variétés n'est pas toujours aisée. MM. Umney et Bennett ([4]) ont étudié une essence française d'origine tout à fait certaine. D'après les auteurs, la plante qui avait fourni cette essence était, non pas le *Juniperus sabina* L., mais bien le *Juniperus phœnicea* L., qui croît abondamment dans le Midi de la France. L'huile essentielle possédait d'ailleurs des caractères physiques et chimiques différents de ceux de l'essence de sabine. Elle ne renfermait, en particulier, qu'une faible portion alcoolique et, par contre, 64 % de corps bouillant au-dessous de 165°. Les auteurs y ont caractérisé le *pinène* et le *cadinène*.

---

(1) Semmler. — *D. chem. G.*, XXXIII, 1459.
(2) Fromm. — *D. chem. G.*, XXXIII, 1192.
(3) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1900**, 58 ; avril **1903**, 73.
(4) Umney et Bennett. — *Pharm. Journ.*, LXXV, 827.

Linalol, $C^{10}H^{18}O$.

Je rappelle que le linalol répond à la formule :

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{COH}} - CH = CH^2$$

Pendant longtemps on a dû se borner, pour l'identification de cet alcool, à sa transformation en géraniol sous l'influence de l'acide acétique, en citral par oxydation. MM. Walbaum et Hutig (1) ont décrit le premier dérivé cristallisé du linalol, la phényluréthane $C^{17}H^{23}O^2Az$. Il s'agit là d'un composé extrêmement précieux au point de l'identification de l'alcool terpénique en question.

Pour préparer la *phényluréthane du linalol* on opère de la façon suivante : on mélange 2-3 grammes de la substance à caractériser avec une quantité un peu supérieure à la quantité théorique d'isocyanate de phényle. On abandonne le mélange à lui-même pendant une semaine dans un flacon bien bouché et on le met ensuite en contact avec l'eau. L'essence qui n'a pas réagi est entraînée au moyen d'un courant de vapeur d'eau ; les cristaux sont séchés sur des plaques poreuses et épuisés au moyen de l'éther de pétrole bouillant, pour séparer l'uréthane formée de la diphénylurée qui l'accompagne. La solution est ensuite abandonnée à l'évaporation spontanée dans une capsule plate. Il s'en sépare peu à peu de longues aiguilles cristallines que l'on sèche sur des plaques poreuses pour les soumettre finalement à une série de cristallisations dans l'alcool dilué. Le produit ainsi obtenu fond à 65° et se présente sous la forme de prismes. Ce dérivé est caractéristique du linalol.

La phényluréthane du linalol droit (coriandrol) possède le même point de fusion que celle du linalol gauche.

Nous verrons plus loin que l'identification du linalol a pu être effectuée récemment dans un certain nombre d'essences.

Essence de Linaloé. — On connaissait, parmi les constituants de l'essence de linaloé du Mexique, le *linalol gauche*, le *terpinéol droit* et le *géraniol*. A cette liste, vient s'ajouter la *méthylhepténone* (2).

On rencontre une essence de linaloé dextrogyre et cependant absolument pure. Tandis que l'essence lévogyre contient du terpinéol droit à côté du linalol gauche, l'essence dextrogyre renferme du *terpinéol gauche* en même temps que du *linalol droit*. Comme la première, celle-ci contient du *géraniol*. On y trouve aussi du *nérol*, alcool terpénique dont il sera question plus loin.

La présence simultanée dans les essences de linalol et de terpinéol de signes optiques contraires confirme les relations d'origine de ces deux alcools que j'ai indiquées au cours de mes recherches sur l'évolution des composés terpéniques. On sait, en effet, que le linalol gauche est susceptible de se convertir en terpinéol droit et le linalol droit en terpinéol gauche.

Essence de Bergamote (*Citrus bergamia* Risso). — D'après M. Gulli (4) l'essence de *feuilles* de *Citrus bergamia* renferme du *méthylanthranilate de méthyle*.

Aux constituants signalés antérieurement dans l'essence de *fruits* de *Citrus bergamia* : *limonène*, *linalol gauche*, *acétate de linalyle*, *bergaptène*, *bergaptine*, MM. H.-E. Burgess et Th.-H. Page (5) ajoutent l'*acide acétique*, un *octylène*, C^8H^{16}, le *pinène*, le *camphène*, le *limène* (voir essence de limette). On peut se demander si l'essence examinée par les auteurs était réellement pure.

Essence de Lavande (*Lavandula vera*). — L'étude de l'essence de lavande a été complétée durant ces dernières années par l'identification d'un certain nombre de ses constituants. On y avait jusque-là caractérisé : le *linalol gauche*, le *géraniol* et leurs *éthers* acétiques, butyriques, caproïques, valérianiques, le *pinène*, le *cinéol* et la *coumarine*. Les principes signalés récemment dans l'essence de lavande sont : l'*acide valérianique* dont la présence, sans être rigoureusement démontrée, paraît infiniment probable, l'*éthylamylcétone*, $C^8H^{16}O$ (0,2 %) qui se trouve ainsi signalée pour la première fois dans les huiles essentielles, le *bornéol droit*, l'*alcool amylique* et le *furfurol* (6).

Essence de Néroli. — L'essence de néroli (*Citrus bigaradia*) a été l'objet de recherches pleines d'intérêt. Je vais en indiquer les résultats principaux. Son étude a permis en particulier de signaler l'existence de nouveaux individus chimiques.

Il y a quelques années on ne connaissait, parmi les constituants de l'essence de fleur d'oranger, que le *linalol gauche*, l'*acétate de linalyle* et l'*anthranilate de méthyle*. La composition quantitative de l'essence avait été établie par MM. Charabot et Pillet.

En 1901, MM. Hesse et Zeitschel (7) ont fait une étude comparée des produits obtenus au cours des divers traitements auxquels on soumet la fleur d'oranger. Ils ont constaté que les eaux de distillation recueillies en même temps que l'essence retiennent en dissolution environ le tiers de l'huile essentielle. Le produit extrait des eaux par épuisement renferme 16 % d'anthranilate de méthyle alors que le néroli ordinaire n'en contient que 1 %. L'essence extraite de la pommade contenait 9,2 % d'éther anthranilique et la distillation des fleurs préalablement soumises à la macération dans la graisse a donné une essence qui s'est décantée (teneur en anthranilate de méthyle 0,35 %) et une essence que l'on a extraite des eaux (teneur en anthranilate de méthyle 8,8 %). Quant à l'essence extraite au moyen des dissolvants volatils, elle contenait 7,6 % d'anthranilate de méthyle. Par enfleurage, procédé

(1) Walbaum et Hutig. — *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXVII, 323.
(2) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1905**, 50.
(3) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1905**, 50.
(4) Gulli. — *Chem. and Drugg.*, LXIX, 995.
(5) Burgess et Page. — *Chem. Soc.*, LXXXV, 1327.
(6) Schimmel. — *Bull.*, avril 1903, 48 ; octobre **1903**, 48.
(7) Hesse et Zeitschel. — *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXIV, 245.

qui n'est pas employé industriellement pour la fleur d'oranger, les auteurs ont extrait une essence d'une teneur de 5,2 °/₀ en anthranilate de méthyle. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du jasmin, l'enfleurage n'a donné que de mauvais rendements.

Dans l'essence des eaux, les auteurs ont identifié, après saponification, l'*alcool phényléthylique* (uréthane fusible à 80°), l'*acide phénylacétique* et le *géraniol*.

Une nouvelle étude de l'essence de néroli a été effectuée par les mêmes auteurs. Elle a fait connaître les constituants suivants : *indol*, *acides acétique* et *palmitique*, un nouvel alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$, le *nérolidol* (bouillant à 276-277°), un nouvel alcool terpénique, $C^{10}H^{18}O$, le *nérol* donnant une phényluréthane fusible à 73-75°.

MM. Walbaum et Hutig (²), étudiant l'essence obtenue par distillation, ajoutent à la liste des constituants connus : le *pinène*, le *camphène gauche*, le *dipentène*, l'*aldéhyle décylique*, les *acides phénylacétique* et *benzoïque* (dans les produits de saponification), l'*alcool phényléthylique* (déjà signalé dans l'essence extraite des eaux), le *terpinéol droit* fusible à 35°, à l'état de liberté. Nous remarquons ici encore que le terpinéol droit accompagne le linalol gauche. Les auteurs corroborent la présence de l'indol.

Le néroli renferme aussi une cétone qui paraît identique à la *jasmone* de l'essence de jasmin, car elle fournit une semicarbazone fondant à 204-205°. On rencontre, dans l'essence d'extrait, de l'*aldéhyde benzoïque*, du linalol gauche, de l'acétate de linalyle, de l'anthranilate de méthyle, de l'acide phénylacétique (dans les eaux de saponification), un *corps basique* à odeur de nicotine, de l'alcool phényléthylique, du géraniol (diphényluréthane fusible à 81°), du *nitrile phénylacétique* (?), de l'indol, une *substance azotée* fusible à 159° et trouvée par MM. Hesse et Zeitschel dans l'essence extraite des eaux de fleur d'oranger.

Il convient de mentionner ici que la diphényluréthane de l'alcool phényléthylique qui, jusque-là, n'avait pas été préparée, fond à 99-100°. Ce composé pourrait peut-être servir à identifier l'alcool en question dans le cas où cet alcool se trouverait mélangé aux alcools benzylique et nonylique, par exemple, dont les phényluréthanes fondent dans le voisinage de 79° (³).

MM. von Soden et Treff (⁴) ont repris l'étude du nérol et déterminé ses constantes physiques : d_{15} = 0,8813 ; $\alpha_D = \pm 0°$; point d'ébullition : 226-227° sous 755 millimètres, 125° sous 25 millimètres. La molécule fixe 4 atomes de brome. La diphényluréthane fond à 52-53°.

On sait que l'essence de néroli la plus appréciée est celle qu'on extrait de la fleur de l'oranger à fruits amers (*Citrus bigaradia* Risso). On prépare aussi, mais en quantité peu importante, de l'essence de néroli doux provenant du *Citrus aurantium* Risso. Cette essence a été examinée par M. Theulier (⁵) qui y a caractérisé le *camphène droit*, le *limonène droit*, le *linalol droit*.

Essence de Petit-grain. — L'essence de petit-grain est le produit extrait par distillation avec la vapeur d'eau des rameaux de l'oranger à fruits amers (*Citrus bigaradia* Risso). Elle est produite par le Paraguay et le Midi de la France.

On savait que l'essence de petit-grain renfermait du *limonène droit*, du *linalol gauche* et du *géraniol*, ces deux alcools tant à l'état libre qu'à l'état d'*éthers acétiques*.

L'étude de l'essence du Paraguay a été reprise par MM. Walbaum et Hutig (⁶) qui y ont signalé la présence des composés suivants : le *furfurol*, le *pinène gauche* (?), le *camphène gauche* (?), le *dipentène*, le *linalol*, le *terpinéol droit* (fusible à 35°), le *géraniol*, l'*acétate de géranyle* et des traces d'un *corps basique*.

D'autre part, MM. von Soden et Zeitschel (⁷) signalent la présence du *nérol* dans l'essence de petit-grain.

Une essence extraite des rameaux de l'oranger à fruits doux (*Citrus aurantium* Risso) a été examinée par M. Litterer (⁸) qui y a caractérisé : le *camphène*, le *limonène*, le *citral* (4 °/₀), le *géraniol* et un alcool qui paraît être le linalol.

Essence de Limette (*Citrus limetta* Risso). — L'essence de limette a été soumise à une nouvelle étude par MM. Burgess et Page (⁹). Ces auteurs ont opéré sur une essence obtenue par distillation. Ils ont isolé et identifié le *terpinéol gauche*, fusible à 35°, un nouveau sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ à trois doubles liaisons auquel ils ont donné le nom de *limène* (trichlorhydrate fusible à 79-80°), un *isomère liquide du terpinéol* dont la phényluréthane fond à 132°.

Le limène se trouve également dans l'essence de limette obtenue par expression, ainsi que les essences de bergamote et de citron.

Essence d'Ylang-ylang (*Cananga odorata* Hooker et Thomson). — Les constituants de l'essence d'ylang-ylang déjà connus étaient : le *linalol*, le *géraniol*, l'*éther méthylique du p-crésol*, l'*acide acétique* et l'*acide benzoïque* à l'état d'*éthers*.

Outre ces constituants, l'analyse a permis de signaler la présence des composés suivants : *pinène*, *créosol*, *eugénol*, *isoeugénol*, *méthyleugénol*, *alcool benzylique*, *acétate de benzyle*, *benzoate de méthyle*, *salicylate de méthyle* et un alcool sesquiterpénique inodore fondant à 138° (¹⁰).

Géraniol $C^{10}H^{18}O$ *et Rhodinol* $C^{10}H^{20}O$.

Il est presque superflu de rappeler que le géraniol et le rhodinol sont deux alcools que l'on rencontre simnltanément dans les essences de géranium et de rose.

(1) Hesse et Zeitschel. — *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXVI, 481.
(2) Walbaum et Hutig. — *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXVII, 323.
(3) Schimmel. — *Bull.*, avril 1903, 63 ; octobre **1903**, 62.
(4) Von Soden et Treff. — *Chem. Zeit.*, XXVII, 897.
(5) Theulier. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXVII, 278.
(6) Walbaum et Hutig. — *Journ. prakt. chem.*, (2), LXVII, 321.
(7) Von Soden et Zeitschel. — *D. chem. G.*, XXXVI, 265.
(8) Litterer. — *Bull. soc. chim.*, (3), XXXIII, 1079.
(9) Burgess et Page. — *Chem. Soc.*, LXXXV, 414, 1327.
(10) Schimmel. — *Bull.*, avril **1903**, 81.

Le géraniol a pour formule

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2OH$$

et le rhodinol

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2OH$$

Tiemann considérait le rhodinol comme chimiquement identique avec le citronnellol obtenu par réduction du citronnellal, aldéhyde contenue dans l'essence de citronnelle. MM. Barbier et Bouveault ont, au contraire, donné de bonnes raisons pour faire admettre que ces deux alcools, rhodinol et citronnellol, sont différents.

Le rhodinol a été préparé synthétiquement par MM. Bouveault et Gourmand (1). On sait que la synthèse totale de l'acide géranique a été effectuée déjà par MM. Barbier et Bouveault (2). En traitant le géraniate d'éthyle par le sodium et l'alcool absolu, MM. Bouveault et Gourmand ont obtenu un mélange de deux alcools dont l'un était le rhodinol. Les auteurs se sont, en outre, adressés à l'acide rhodinique qui a été préparé par Tiemann à l'aide de l'acide géranique, mais ils ont fait usage de l'acide géranique synthétique. Ce dernier a été soumis à l'hydrogénation à deux reprises, pour avoir une transformation aussi complète que possible. L'acide ainsi obtenu a été alors soumis à la distillation, sous la pression ordinaire, qui décompose l'acide géranique restant en anhydride carbonique et géraniolène, tandis que l'acide rhodinique reste inaltéré. Ce dernier, débarrassé des corps neutres par transformation en sel de soude, a été ensuite distillé dans le vide. Il passe à 146° sous 10 millimètres. Il a été ensuite transformé en rhodinate d'éthyle qui, traité par le sodium et l'alcool absolu, a fourni un alcool $C^{10}H^{20}O$, le rhodinol synthétique.

Essence de Palma rosa (*Andropogon schœnanthus* L.) — La présence de la *méthylpepténone* dans cette essence a été démontrée d'une façon rigoureuse. La cétone régénérée de sa combinaison bisulfique bout à 172° et donne une semicarbazone fusible à 135°. Je rappelle que, en plus de ce nouveau constituant, l'essence de palma rosa contient du *géraniol* et ses *éthers acétique* et *caproïque*, ainsi que 1 % de *dipentène* (3).

Essence de Ginger grass. — L'essence de ginger grass est considérée comme une espèce inférieure d'essence de palma rosa, souvent falsifiée et fréquemment ajoutée elle-même aux essences analogues dans un but frauduleux. Elle a été l'objet d'une étude approfondie de la part de MM. Walbaum et Hutig (4). Le produit examiné possédait les caractères suivants : $d_{15} = 0{,}9380$; $\alpha_D = + 22°40'$; coefficient de saponification, 24 ; coefficient de saponification après acétylation, 166. L'essence renferme : 1° du *phellandrène droit* (caractérisé par le point de fusion, 120°, de son nitrite) ; 2° du *limonène droit* ; 3° du *dipentène* ; 4° une *aldéhyde* isomérique avec le citral, $C^{10}H^{16}O$ (cette aldéhyde donne par hydrogénation l'alcool correspondant, et par oxydation un acide qui, d'ailleurs, se trouve dans les eaux de saponification) ; 5° du *géraniol* (isolé au moyen du chlorure de sodium et caractérisé par oxydation) ; 6° de la *carvone inactive* ; 7° un *alcool dihydrocuminique* $C^{10}H^{16}O$ dont les auteurs ont fait l'étude.

Le nouvel alcool $C^{10}H^{16}O$, signalé dans l'essence de ginger grass, n'a pu fournir aucun dérivé cristallisé. Cet alcool, purifié en passant par l'intermédiaire de son éther benzoïque, et débarrassé du géraniol au moyen de l'acide formique à 90 %, possède les constantes suivantes : point d'ébullition : 226-227° sous 767 millimètres ; 92-93°,5 sous 5-6 millimètres ; $d_{15} = 0{,}9510$; $\alpha_D = -13°18'$; $n_D = 1{,}49629$ à 20°. Il se déshydrate en donnant, entre autres produits, un hydrocarbure qui, oxydé au moyen du permanganate de potassium, se convertit en acide p-oxy-isopropylbenzoïque, fusible à 155-156° ; l'hydrocarbure n'est donc autre chose que le para-cymène. Le cymène se forme encore quand on chauffe l'alcool avec l'acide sulfurique alcoolique, le chlorure de zinc ou l'acide formique.

L'action du chlorure de zinc et de l'acide pyruvique se traduit par la formation d'un corps à odeur de pinol et se combinant avec l'iodol.

Par réduction à l'aide du sodium et de l'alcool amylique, l'alcool en question se convertit en un alcool tétrahydrocuminique, $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 216-218°, dont la phénylurétane fond à 85-86°.

L'oxydation de l'alcool $C^{10}H^{16}O$ au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique a fourni une aldéhyde, $C^{10}H^{14}O$ (semicarbazone fusible à 198-198°,5) et un acide fusible à 130-131°. Ce dernier acide se forme aussi par oxydation ultérieure de l'aldéhyde au moyen de l'oxyde d'argent. Sa formule est $C^{10}H^{14}O^2$. Il fixe deux atomes de brome et une molécule d'acide bromhydrique, et présente certaines analogies avec un acide dihydrocuminique obtenu par MM. Baeyer et Villiger (5), en partant de l'acide nopinique. Il en est cependant différent ; mais on a pu s'assurer, en opérant avec l'acide nitrique, que l'acide fusible à 130-131° était bien un acide dihydrocuminique. Toutefois, la question de savoir quel est, parmi les alcools dihydrocuminiques prévus théoriquement, celui qui correspond à l'acide fusible à 130-131° est encore à trancher. Les auteurs pensent qu'ils se trouvent en présence de l'*alcool dihydrocuminique* répondant à la formule ci-contre :

$$\begin{array}{ccc} & CH^2OH & \\ & | & \\ & C & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & CH \\ & C & \\ & | & \\ & C^3H^7 & \end{array}$$

dans laquelle la position des doubles liaisons demeure encore indéterminée.

(1) Bouveault et Gourmand. — *C. R.*, CXXXVIII, 1699. — (2) Barbier et Bouveault. — *C. R.*, CXXII, 393 et 1422. (3) Schimmel. — *Bull.*, avril 1905, 48. — (4) Walbaum et Hutig. — *Chem. Zeit.*, XXVIII, 1143 ; *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXXI, 459. — (5) Baeyer et Villiger. — *D. chem. G.*, XXIX, 1926.

Le phellandrène de l'essence de ginger grass paraît être identique au *d*-α-phellandrène de M. Wallach [1].

Essence de Géranium (*Pelargonium odoratissimum* Willd). — Une nouvelle étude de l'essence de géranium de la Réunion a permis de confirmer la présence dans cette essence de la *menthone* et du *linalol gauche*.

Au surplus, les parties les plus volatiles renferment de l'*alcool amylique*, du *pinène gauche* et du *phellandrène* [2]. Indépendamment de ces constituants, les principes qui avaient été caractérisés déjà sont : le *géraniol*, le *rhodinol* et leurs *éthers* tigliques, valérianiques, butyriques, acétiques.

MM. Charabot et Laloue [3] ont étudié l'essence extraite des eaux de distillation. Ils en ont isolé de faibles quantités de *citral*. Cette essence est plus riche en alcool total que l'essence qui se sépare par décantation, et sa portion alcoolique renferme plus de géraniol.

Essence de Rose (*Rosa damascena* Miller, et *Rosa centifolia* L.). — La question de la composition de l'essence de rose a fait un grand pas durant ces dernières années. Les premières substances dont la présence ait été bien établie sont : le *géraniol*, le *rhodinol gauche* et le stéaroptène, mélange de paraffines. En 1900, MM. H. von Soden et W. Rojahn [4] ont signalé la présence de l'*alcool phényléthylique normal* dans l'essence de rose et aussi dans l'eau de rose allemande. Ils ont caractérisé cet alcool au moyen de son éther phénylacétique qui fond à 28°.

D'autre part, M. Walbaum [5], peu de temps après, a signalé aussi la présence de l'alcool phényléthylique dans l'essence de rose allemande et caractérisé, de plus, l'*aldéhyde nonylique normale*, le *citral*, le *linalol gauche* et l'alcool $C^{10}H^{20}O$ que l'on continue en Allemagne de considérer comme identique avec le citronnellol gauche, encore que MM. Barbier et Bouveault d'une part, et M. Bouveault d'autre part, aient signalé une différence très nette entre ces deux alcools.

Dans des publications ultérieures, M. Walbaum [6] et MM. Walbaum et Stephan [7] ont établi que l'essence de rose allemande ne renferme qu'une faible proportion d'alcool phényléthylique, alors que cet alcool est contenu en quantité abondante dans les produits extraits par dissolution.

MM. von Soden et Rojahn [8] indiquent que la faible proportion de l'alcool phényléthylique dans l'essence de rose est due à la solubilité relativement grande de ce principe dans l'eau. Ils montrent, en outre, que l'essence extraite de la pommade à la rose renferme 45,5 % d'alcool phényléthylique, et que l'essence obtenue à l'aide des dissolvants volatils, après élimination de la cire, en contient 25 %. Dans l'essence de rose de Bulgarie, ils trouvent 1 % d'alcool phényléthylique.

En 1901, MM. von Soden et Rojahn [9] ont effectué des recherches en vue de la détermination de la quantité d'alcool phényléthylique contenue dans les fleurs de rose. Ils sont arrivés à cette conclusion que l'essence de rose obtenue par distillation à la vapeur et épuisement des eaux renferme 50-60 % d'alcool phényléthylique. L'essence du commerce ne contenant que 1 % de ce principe, on peut en déduire que, pendant la fabrication de l'essence de rose en Bulgarie, on perd tous les ans 2000-4000 kilogrammes d'alcool phényléthylique.

Une nouvelle étude de MM. von Soden et Treff [10] a montré que l'essence de rose renferme 5-10 % de *nérol* (point de fusion de la diphényluréthane 52-53°), ainsi que 1 % d'*eugénol*. Parmi les alcools primaires que l'on extrait au moyen de l'anhydride phtalique, on rencontre un alcool sesquiterpénique primaire, $C^{15}H^{26}O$, peut-être identique au farnésol, découvert par MM. Haarmann et Reimer [11] dans les essences d'ambrette et de fleur de cassie.

Terpinéol, $C^{10}H^{18}O$.

M. W. H. Perkin [12] a préparé le terpinéol inactif à l'aide de l'acide Δ^3-tétrahydro-paratoluique obtenu synthétiquement. Pour cela, il traite l'éther de cet acide par un excès de solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium, puis par l'acide chlorhydrique dilué.

Bornéol, $C^{10}H^{18}O$.

Sous l'influence du phénol potassé à 160-170°, l'iodure de bornyle vrai donne du camphène ; mais emploie-t-on une solution alcoolique concentrée de potasse et chauffe-t-on en autoclave à 170°, pendant 4 heures, il se forme de l'éther bornyléthylique ou isobornyléthylique, ainsi qu'un mélange de camphène et d'un nouveau terpène, le *bornylène*, fondant à 97°,5-98° et bouillant à 149-150° sous 750 millimètres. C'est le terpène correspondant au bornéol [13].

M. Tschougaeff [14] a obtenu ce même terpène par distillation du bornylxanthogénate de méthyle. Mais M. Kondakow [15] pense qu'il s'agit là d'un mélange de bornylène et de camphène.

Depuis que l'oxydation méthodique du camphène a montré que ce terpène, si facilement transformable en camphre, possède un squelette différent de celui de ce dernier composé, un certain nombre de savants, M. E. Wagner en tête, ont émis l'idée que l'isobornéol est le dérivé immédiat, non pas du camphre, mais du camphène. Le camphène a alors pour formule $C^8H^{14} = C = CH^2$, l'isobornéol $C^8H^{14} = COH - CH^3$, la camphénylone $C^8H^{14} = CO$, le groupement C^8H^{14} étant le même dans les trois corps. Si les vues de M. Wagner étaient exactes, on devrait pouvoir faire la synthèse de l'isobornéol

(1) Wallach. — *Ann. Chem.*, CCCXXXVI, 9. — (2) Schimmel. — *Bull.*, avril **1904**, 59.
(3) Charabot et Laloue.— *Bull. Soc. chim.*, (3), XXIX, 838.— (4) Von Soden et Rojahn.— *D. Chem. G.*, XXXIII, 1720. — (5) Walbaum. — *D. chem. G.*, XXXIII, **1903**. — (6) Walbaum. — *D. chem. G.*, XXXIII, 2299.
(7) Walbaum et Stephan. — *D. chem. G.*, XXXIII, 2302. — (8) Von Soden et Rojahn. — *D. chem. G.*, XXXIII, 3063. — (9) Von Soden et Rojahn. — *D. chem. G.*, XXXIV, 2803. — (10) Von Soden et Treff. — *D. chem. G.*, XXXVII, 1094. — (11) Haarmann et Reimer. — Brevet allemand n° 149603. — (12) W. H. Perkin. — *Chem. Soc.*, LXXXV, 654. — (13) Wagner et Brykner. — *D. Chem. G.*, XXXIII, 2119. — (14) Tschougaeff. — *Chem. Zeit.*, XXIV, 519. — (15) Kondakow. — *J. prakt. Chem.*, (2), LXVII, 280.

en traitant la camphénylone par l'iodure de méthylmagnésium. Cette expérience, effectuée par M. Tschougaeff, a conduit à un alcool, le *méthylcamphénylol*, différent de l'isobornéol. MM. Bouveault et Blanc (1) ont constaté que le méthylcamphénylol se comporte comme un alcool tertiaire et l'isobornéol comme un alcool primaire ou secondaire.

Menthol, $C^{10}H^{20}O$.

MM. Haller et Martine (2) ont réalisé la synthèse du menthol et de la menthone à l'aide d'une méthode nouvelle qui consiste à traiter par l'iodure d'isopropyle la méthylcyclohexanone préalablement sodée à l'aide de l'amidure de sodium. Ils obtiennent de la menthone identique à la menthone naturelle.

MM. A. Kœtz et L. Hesse (3) indiquent également une méthode de synthèse de la menthone. Ils condensent la méthylhexanone avec l'oxalate d'éthyle pour obtenir le méthyl-1-hexanone-3-oxalate d'éthyle-4.

CH^3 — CH ; H^2C / CH^2 ; H^2C / CO ; $CH - CO - COOC^2H^5$

Cet éther, par distillation, se convertit en éther de l'acide méthyl-1-hexanone-3-carbonique-4 :

CH^3 — CH ; H^2C / CH^2 ; H^2C / CO ; $CH - COOC^2H^5$

En traitant, par l'iodure de méthyle et le sodium en présence de l'alcool méthylique, l'éther de l'acide méthylhexanone-carbonique, on obtient l'éther de l'acide méthyl-1-hexanone-3 méthyl-4-carbonique-4. Le dérivé isopropylique analogue s'obtient d'une façon correspondante. Son dédoublement au moyen de la potasse en solution dans l'alcool méthylique, fournit la menthone :

CH^3 — CH ; H^2C / CH^2 ; H^2C / CO ; $C - COOC^2H^5$ — C^3H^7 $\longrightarrow$ CH^3 — CH ; H^2C / CH^2 ; H^2C / CO ; CH — C^3H^7

Par oxydation du menthol gauche naturel, M. Beckmann (4) obtient la menthone gauche que l'acide sulfurique concentré convertit en menthone droite. Chacune des deux menthones est transformée en un mélange de menthone droite et de menthone gauche par les acides ou les alcalis dilués. Théoriquement, les quatre menthones isomères devraient fournir huit menthols différents ; en réalité, c'est toujours le menthol gauche qui se forme en quantité prédominante et l'on n'est point parvenu à faire la séparation des isomères. Toutefois des résultats satisfaisants ont été obtenus en ce qui concerne les amines isomères et les menthols obtenus par réduction des oximes.

Il convient de mentionner ici un intéressant mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris par M. Martine (5) comme thèse de doctorat. Ce travail contient un ensemble de résultats importants relatifs à l'histoire de la menthone.

Androl, $C^{10}H^{20}O$ (?)

Essence de Fenouil d'eau (*Phellandrium aquaticum* L.). — Cette essence contient une aldéhyde isomérique avec le citral, le *phellandral*, dont la semicarbazone fond à 202-204°, l'oxime à 87-88°, la phénylhydrazone à 122-123°. Par oxydation au moyen du permanganate on a pu obtenir quelques indications, encore incomplètes, en ce qui concerne la structure du phellandral. Il se pourrait que ce corps fût de l'aldéhyde tétrahydrocuminique.

Les portions qui ne se combinent pas avec le bisulfite renferment un alcool possédant l'odeur caractéristique de l'essence. Cet alcool paraît avoir la composition correspondant à la formule $C^{10}H^{20}O$. Il donne une phényluréthane fusible à 42-43° et a reçu le nom d'*androl*.

L'essence de fenouil d'eau contient encore un *alcool* à odeur de rose dont la phényluréthane fond à 87-90° (6).

(1) Bouveault et Blanc. — *C. R.*, CXL, 93 — (2) Haller et Martine. — *C. R.*, CLX, 130.
(3) A. Kœtz et Hesse. — *Ann. Chem.*, CCCLXII, 306. — (4) Beckmann. — *Chem. Centralbl.*, **1903**, II, 1324).
(5) Martine. — *Ann. Chim. Phys.*, (8), III, 49. — (6) Schimmel. — *Bull.*, oct. **1904**, 45.

Alcools sesquiterpéniques. $C^{15}H^{24}O$ et $C^{15}H^{26}O$.

Le nombre des alcools sesquiterpéniques connus s'est accru durant ces derniers temps. Dans les pages qui précèdent j'ai eu déjà l'occasion d'en mentionner. Le *nérolidol*, que l'on rencontre dans l'essence de néroli, bout à 276-277°. A en juger par sa faible densité, 0,880 à 15°, cette substance paraît appartenir au groupe des combinaisons à chaîne linéaire. Il s'agit là d'une substance douée d'une odeur très faible sinon nulle. Mais tel n'est pas le cas du *farnésol* que l'on rencontre dans l'essence de cassie et qui joue, au point de vue du parfum de cette fleur, un rôle important. Le farnésol se trouve également dans l'essence d'ambrette et peut-être dans l'essence de rose.

Le *santalol*, que l'on croyait être un individu chimique, est en réalité un mélange de deux alcools répondant respectivement aux formules $C^{15}H^{24}O$ et $C^{15}H^{26}O$.

Enfin, dans ce qui va suivre, d'autres alcools sesquiterpéniques seront mentionnés dont l'étude n'est encore qu'ébauchée. Il y a là un champ très vaste qui mérite l'attention des chercheurs et dont l'exploitation sera certainement intéressante.

MM. Genvresse et Langlois (1) ont signalé un alcool sesquiterpénique nouveau dans l'essence de vétiver. Cet alcool existe à l'état d'éther possédant l'odeur caractéristique de l'essence. Il bout à 170-175° sous 10 millimètres ; sa densité $d_{20} = 11{,}01$; $\alpha_D = +153°{,}47'$.

Le principal constituant de l'essence d'*Atractylis ovata* Thunbg est un alcool sesquiterpénique auquel MM. Gadamer et Amenomiya (2) ont donné le nom d'*atractylol*. Cet alcool est inactif, il fond à 59° et distille à 290-292° sous la pression normale. Ses propriétés sont celles d'un alcool tertiaire. Les agents déshydratants le transforment en un sesquiterpène, l'atractylène. Ce sesquiterpène bout à 125-126° sous 10 millimètres et possède deux liaisons éthyléniques. Il se polymérise facilement. Les essais tentés soit en vue de l'acétylation, soit en vue de l'obtention d'un nitrosochlorure cristallisé n'ont donné aucun résultat positif.

MM. H. von Soden et F. Elze (3) ont constaté que l'essence de bourgeons de bouleau renferme 47 % d'un alcool sesquiterpénique à l'état de liberté et 31 % d'éther acétique de ce même alcool, auquel ils donnent le nom de *bétulol*. Le bétulol peut s'extraire au moyen de l'anhydride phtalique. Sa densité $d_{15} = 0{,}975$; $\alpha_D = 35°$; il bout à 138-140° sous 4 millimètres et à 287-288° sous 743 millimètres. Sa composition probable correspond à la formule $C^{15}H^{24}O$. Chauffé avec l'anhydride acétique, le bétulol s'éthérifie quantitativement en donnant l'acétate bouillant à 142-144° sous 4 millimètres.

M. Eyken (4) a reconnu la présence d'alcools sesquiterpéniques dans un certain nombre de bois aromatiques de la Malaisie.

En distillant avec la vapeur d'eau le « Kajoe garoe » de Macassar, M. van Romburg a obtenu une essence dans laquelle se séparent de nombreux cristaux. M. Eyken a isolé ces cristaux et les a identifiés avec le *gayol*, qui fond à 93°.

M. Eyken pense que le bois en question, qui fournit 1,3 % d'essence, provient d'un conifère, peut-être un *Juniperus*.

En examinant l'essence de *Gonostylus Miquelianus* T. et B., dont le bois est également dénommé « Kajoe garoe », M. Eyken a isolé un alcool sesquiterpénique différent de tous ceux décrits antérieurement. L'essence a été traitée par la potasse et distillée avec la vapeur d'eau. La partie solide, après cristallisation dans l'acide acétique et dans l'alcool, bouillait à 164-166° sous 17 millimètres et fondait à 82°. Sa formule est $C^{15}H^{26}O$. M. Eyken donne à ce corps le nom de *gonostylol*. Si on le chauffe avec de l'acide formique, il se déshydrate en donnant naissance à un sesquiterpène, le gonostylène, bouillant à 137-139° sous 17 millimètres. En soumettant ce sesquiterpène à l'action de l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique, il n'y a pas eu hydratation et la majeure partie du carbure a été trouvée inaltérée.

Ajoutons que le *camphre de cyprès* ne diffère du cédrol que par son inactivité optique (voir plus loin).

Essence de Patchouli (Pogostemon patchouli Pellet). — Les 97 centièmes de l'essence de patchouli sont constitués par des substances sans effet au point de vue du parfum ; 40-45 centièmes de cette portion sont de nature sesquiterpénique, le reste est de l'alcool du patchouli, alcool sesquiterpénique, comme on sait. La première portion de l'essence, peu abondante, renferme des traces d'*aldéhyde benzoïque*, d'*eugénol*, d'*aldéhyde cinnamique*, d'un *alcool* à odeur de rose et d'une *cétone* à odeur de carvi (semicarbazone fondant à 134-135°). L'essence de patchouli renferme en outre deux *bases* dont l'une distille entre 135 et 140° sous 3-4 millimètres de pression. L'analyse du sel de platine de cette base correspond à la formule $(C^{14}H^{23}AzOHCl)^2PtCl^4$ (5).

Enfin MM. von Soden et Rojahn (6) signalent la présence d'un *sesquiterpène* voisin du cédrène, mais ne peuvent caractériser le cadinène dans l'essence de patchouli.

Essence de Santal des Indes occidentales. — Les eaux de distillation de cette essence renferment de l'*alcool méthylique*, du *diacétyle* et du *furfurol* (7).

Essence de Vétiver (Andropogon muricatus Retz). — D'après MM. Genvresse et Langlois cette essence renferme, en plus de l'alcool sesquiterpénique mentionné plus haut, un *sesquiterpène* qui n'a pu être identifié avec aucun des sesquiterpènes connus.

---

(1) Genvresse et Langlois. — *C. R.*, CXXXV, 1059.
(2) Gadamer et Amenomiya. — *Arch. der Pharm.*, CCXLI, 22.
(3) Von Soden et Elze. — *D. chem.*, *G.*, XXXVIII, 1636.
(4) Eyken. — *Rec. trav. chim. P.-B.*, XXV, 40. 44.
(5) Schimmel. — *Bull.*, avril 1904, 77, *Bull.*, avril 1905, 65.
(6) Von Soden et Rojahn. — *D. chem. G.*, XXXVII, 3353.
(7) Schimmel. — *Bull.*, avril 1903, 74.

2. — ALCOOLS NON TERPÉNIQUES ET LEURS ÉTHERS

Depuis quelques années, la série des alcools non terpéniques qui existent dans les huiles essentielles, soit à l'état libre, soit à l'état d'éthers, s'est enrichie d'un certain nombre de termes importants.

L'*alcool méthylique* se rencontre fréquemment à l'état libre, à côté du furfurol et du diacétyle. On l'a signalé aussi à l'état d'éthers: *benzoate de méthyle* (essence de tubéreuse, essence d'ylang-ylang); *salicylate de méthyle* (dans un grand nombre de végétaux et en particulier, récemment, dans la tubéreuse et dans *Viola tricolor*); *m-méthoxysalicylate de méthyle* (essence de primevère), *anthranilate de méthyle* (néroli, essence de gardénia, essence de tubéreuse, essence de jasmin, etc.); *méthylanthranilate de méthyle* (essence d'écorce de mandarine, essence de feuilles de mandarinier, essence de feuilles de bergamotier, essence de rue).

L'*alcool éthylique* a été signalé sous forme de *cinnamate d'éthyle* et de *p méthoxycinnamate d'éthyle* dans l'essence de *Kaempferia galanga*.

L'*alcool isoamylique* existe à l'état de liberté dans l'essence de lavande.

Les *alcools isobutylique, isoamylique et hexylique* se trouvent à l'état d'éthers angéliques dans l'essence de camomille.

Le *méthylheptylcarbinol* et le *méthylnonylcarbinol* ont été identifiés dans l'essence de rue, l'*alcool nonylique* dans l'essence d'orange douce.

Parmi les alcools de la série aromatique découverts récemment dans les huiles essentielles, je mentionnerai :

L'*alcool benzylique* que l'on trouve soit à l'état libre (essence de cassie, essence de tubéreuse), soit à l'état d'éthers : *acétate de benzyle* (essence de jasmin, essence de gardénia), *benzoate de benzyle* (essence de tubéreuse).

L'*alcool phényléthylique normal* (essence de rose, essence de néroli) et l'*éther acétique du méthylphénylcarbinol*, $C^6H^5 - CHOCOCH^3 - CH^3$ (essence de gardénia).

L'*alcool phénylpropylique normal* et l'*alcool cinnamique*, qui se trouvent à l'état d'*éthers cinnamiques* dans le baume blanc du Pérou.

Un *alcool dihydrocuminique* mentionné récemment, ainsi qu'il a été dit plus haut, dans l'essence de ginger grass.

M-méthoxysalicylate de méthyle.

Essence de Primula veris L. — Cette essence contient, d'après M. H. Brunner (1), l'*éther méthylique de l'acide m-méthoxysalicylique.*

Méthylanthranilate de méthyle.

Essence de feuilles de Mandarinier (*Citrus madurensis* Loureiro). — Par distillation des rameaux de mandarinier j'ai obtenu une essence (2) qui constitue une véritable source naturelle de *méthylanthranilate de méthyle*. La partie de l'essence qui se dissout dans les eaux de distillation renferme plus de 90 °/₀ de ce corps, tandis que l'essence qui se sépare par décantation en contient près de 80 (3).

Ethers des alcools butylique, isoamylique, hexylique.

Essence de Camomille romaine (*Anthemis nobilis* L.). — Dans la liqueur alcaline provenant de la saponification de cette essence, M. Blaise (4) a constaté la présence de l'*acide angélique* ; il a observé en outre que les traces d'acide tiglique qu'on y rencontre sont dues à l'action de l'alcali et de la chaleur sur l'acide angélique. Il a signalé encore la présence de l'*acide isobutyrique* ; par contre, il n'a pas rencontré dans l'essence de camomille l'alcool isobutylique annoncé par Kœbig, mais bien l'*alcool butylique normal*. L'existence dans l'essence saponifiée des alcools isoamylique, hexylique actif et de l'anthémol a été confirmée.

Ether acétique du méthylphénylcarbinol.

Essence de Gardénia. — M. Parone (5) a extrait 176 grammes d'essence de 250 kilogrammes de fleurs. Cette essence se présente sous la forme d'un liquide clair jaunâtre, la densité $d_{20,5} = 1{,}009$, le pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 1°,47'$ dans un tube de 50 millimètres.

L'auteur y a identifié les composés suivants : *acétate de benzyle, acétate de styrolyle* (acétate de méthylphénylcarbinol, $C^6H^5 - CHOCOCH^3 - CH^3$) qui possède l'odeur caractéristique de l'essence, *linalol, acétate de linalyle, terpinéol, anthranilate de méthyle*, des traces d'*acide benzoïque* à l'état d'éther.

Le constituant quantitativement le plus important, est l'acétate de benzyle.

(*A Suivre*).

(1) BRUNNER. — *Schweiz, Woch. f. Chem. und Pharm.*, XLII, 305.
(2) CHARABOT. — *Bull. Soc. chim.*, (3) XXVII, 1117.
(3) CHARABOT et LALOUE. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 193.
(4) BLAISE. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXIX, 327.
(5) PARONE. — *Bull. Chim. farm.*, XLI, 489.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1)

Les colorants *Katigènes* des *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Co* se sont enrichis, depuis notre dernière Revue, d'un certain nombre de marques dont nous allons dire quelques mots.

Le « *Jaune Katigène GG extra* » est un nouveau produit qui se distingue de l'ancienne marque de Jaune Katigène G par une nuance plus pure et un plus grand rendement.

On teint avec ce nouveau colorant comme avec les autres couleurs au soufre, après l'avoir dissous dans le double de sa quantité de sulfure de sodium.

Le Jaune Katigène GG extra est spécialement approprié comme matière colorante pour nuancer à la teinture des marchandises de coton sur cuve et sur appareils.

Il est doué de bonnes propriétés au point de vue de la teinture et de la solidité.

Le *Cachou Katigène B* se distingue des autres couleurs brunes au soufre par sa jolie nuance qui se rapproche beaucoup de celle du Cachou.

On emploie ce produit comme les autres colorants au soufre, après l'avoir dissous dans une quantité égale de sulfure de sodium cristallisé. En traitant après teinture au moyen des sels métalliques, on obtient une très grande résistance au bouillon, mais, en même temps, la nuance devient plus jaune et moins vive.

Par la teinture directe, on obtient déjà des nuances égales, en sorte que le traitement subséquent aux sels métalliques n'est pas bien nécessaire.

Le « *Rouge brun Katigène 3R* » est une nouvelle marque de ces colorants au soufre qui se distingue de la marque R par une nuance plus rouge et plus claire et qui se prête très bien à la production de rouge brun. On l'emploie en bain additionné de sulfure de sodium, comme d'habitude ; il égalise très bien.

En traitant après teinture au bichromate et au sulfate de cuivre, on améliore la résistance à l'ébullition, mais la nuance devient plus jaune.

L'*Indigo Katigène 4 RO extra* se distingue par un pouvoir égalisant très considérable et par sa nuance à reflet rouge. Il constitue la marque la plus rouge des *Indigos Katigènes*. On teint comme avec les autres marques, mais il convient, pour développer complètement la nuance, de vaporiser. Un avantage considérable de la teinture avec ce produit, réside dans le fait que les fils, aussi bien que les tissus, étant donnée la facilité d'égalisation, peuvent être teints au-dessus du bain.

L'*Indigo Katigène 2 RL extra* est aussi une marque de nuance rougeâtre et vive en même temps.

Enfin, le *Noir Katigène T* extra concentré est une nouvelle marque de rendement très supérieur à celui de la marque T extra et que l'on emploie comme celle-ci, mais en bain additionné de la double quantité de sulfure de sodium cristallisé.

Sous le nom de « *Renforçateur Katigène B* », les *Farbenfabriken vorm : Friedr. Bayer et Co* ont introduit dans le commerce un produit qui permet d'obtenir avec toutes les marques de Katigène-indigo ainsi qu'avec le Bleu Katigène B et le Bleu foncé Katigène R extra, des nuances plus foncées et plus égales que par l'ancienne méthode.

Pour l'emploi, on introduit le Renforçateur en poudre dans le bain qui ne doit pas être à une température supérieure à 40-50°.

Le colorant se réduit d'une manière plus complète, les teintures s'oxydent plus lentement et, par suite, sont plus égales.

L'emploi du Renforçateur a pour résultat une économie notable de colorant.

Voici le procédé de teinture indiqué par les fabricants :

La matière colorante est dissoute dans la quantité habituelle de sulfure de sodium à chaud, puis cette solution est introduite dans le bain de teinture maintenu à 40-50°. On ajoute ensuite 10-50 % de sel de Glauber cristallisé (ou 5-25 % de sel marin), puis le renforçateur en quantité égale à la moitié de celle du colorant ; on le répand directement, sans le dissoudre, dans le bain chauffé à 50°. Si on préfère le dissoudre, il faut avoir soin de n'employer à cet effet que de

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 718.

l'eau tiède et non pas de l'eau bouillante. On peut additionner l'eau de soude pour la corriger, si besoin est. A la fin, on ajoute 3 % de savon gras. On teint à 40-50° pendant une heure dans le bain, on tord bien, on expose à l'air jusqu'à complète oxydation, puis on lave.

Le « *Jaune indien GR* » de la même maison est un nouveau colorant pour laine qui donne une nuance intermédiaire entre les anciennes marques G et R. Elle s'en distingue en ce qu'elle tire mieux et qu'elle est douée d'une plus grande solidité aux alcalis, au soufre et au décatissage. On la recommande à cause de ses propriétés égalisantes et de son grand rendement spécialement pour nuancer, pour les tons olives et bruns. Sa solidité à la lumière permet de la recommander non seulement pour la teinture des étoffes pour dames, mais aussi pour celle des étoffes pour hommes.

On teint en bain additionné de

Sel de Glauber cristallisé. . . . . 15 %

et de

Acide sulfurique. . . . . 4 %

Avec 3 % de colorant on obtient déjà une fort bonne nuance jaune.

Le *Vert Diamant* 3 *G* constitue une nouvelle marque de *Vert Diamant*, qui égalise très bien et se distingue des autres marques par une nuance plus claire et d'une moins grande sensibilité au chrome. Les nuances obtenues avec ce colorant sont douées d'une très bonne solidité au foulon et au décatissage ; on peut l'employer seul pour le Vert Russe ou pour nuancer dans la production de l'Olive, du Brun, etc., sur laine en fils ou en pièces,

On teint en bain additionné de 10-15 % de sel de Glauber cristallisé et 2-3 % d'acide acétique.

On entre à 60°, on porte à l'ébullition et après avoir fait bouillir une demi-heure, on ajoute :

Acide sulfurique . . . . 1-2 %

On peut aussi teindre directement en présence d'acide sulfurique. Lorsque le bain est épuisé, on traite avec le tiers ou la moitié de bichromate de potasse de la quantité de colorant employé, en faisant bouillir pendant 30-40 minutes.

L'*Azurine brillante R* est un nouveau colorant pour coton que l'on emploie comme les couleurs de Benzidine en bain additionné de carbonate de soude et de sel de Glauber ou de sel marin. Il égalise très bien et fournit de jolies nuances bleues et vives d'une solidité relativement bonne au lavage. Les bains s'épuisent complètement.

Les fabricants recommandent cette nouvelle couleur pour la teinture du coton, filé ou non, qui ne doit pas être soumis à un lavage énergique ainsi que pour celle des pièces.

L'*Azurine brillante R* peut aussi être utilisée pour teindre la mi-laine ; dans ce cas, le coton est teint en bleu pur, tandis que la laine prend une nuance moins foncée et plus rougeâtre ; on peut remonter alors avec une autre matière colorante, telle que, par exemple : le *Bleu pour laine.*

Le *Noir Bleu Diamant G* est une nouvelle marque qui est caractérisée comme les anciennes marques R et T, par un grand rendement, une jolie nuance et une bonne solidité. On l'emploie par la méthode en un bain, il égalise très bien et fournit un joli noir à reflet semblable à celui que donne le bois de campêche.

Pour teindre avec ce produit, on entre à 80° dans le bain additionné de 10 % de sel de Glauber cristallisé et de 3 % d'acide acétique.

On porte à l'ébullition, on fait bouillir une demi-heure, on ajoute 1,5-2 % d'acide sulfurique, puis on fait bouillir encore jusqu'à épuisement complet du bain. On traite ensuite au bouillon avec 1-2 % de bichromate de potasse pendant 30-40 minutes.

Si l'on teint en vase de cuivre, il est bon d'ajouter environ un quart de gramme par litre de bain de Sulfocyanure d'ammonium.

Les «*Bleus au chrome acides BR et* 2 *R*» sont deux nouvelles marques que l'on peut employer soit sur bain acide et traitant ensuite au bichromate, soit directement sur bain de chrome ; on obtient par cette dernière méthode des nuances un peu plus rougeâtres.

La marque BR donne un bleu foncé, tandis que la marque 2 R fournit une nuance bleue plus rouge.

Les « *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co* » ont édité deux jolis carnets d'échantillons de *Tresses de paille de bois* et *de tresses de paille teintes* avec leurs diverses couleurs. Pour teindre les tresses de bois, on fait bouillir pendant une heure avec les quantités d'acide ou de mordants indiquées dans le carnet, puis on lave avec soin et on sèche à une chaleur modérée.

Quant à la teinture de la véritable paille, elle ne se fait qu'après avoir traité la paille en la faisant bouillir pendant une heure dans l'eau, on rince à l'eau froide, puis on teint en bain ad-

ditionné de 2-5 % d'acide acétique pendant 2-3 heures au bouillon, on rince et on sèche à l'air.

Dans le cas de la teinture de la paille avec l'auramine, il faut avoir soin de ne pas faire bouillir, mais de teindre pendant 2 heures à 60°.

La même maison a publié, à l'intention de sa clientèle, un joli petit volume sur *la teinture des étoffes de confection.*

On trouve réunies dans ce volume les méthodes de teinture qui se sont montrées les meilleures dans la pratique, ainsi que les échantillons teints obtenus par les procédés décrits.

Cet élégant traité de teinture est la digne suite des autres publications de la même maison, et les spécialistes y trouveront des renseignements qui ne manqueront pas de leur être utiles.

Dans un autre carnet elle nous montre les Nuances vineuses fort en vogue actuellement, que l'on peut obtenir avec les colorants tels que l'Azofuchsine 6 B, G, l'Azogrenadine S, l'Alizarine Irisol R, l'Azoviolet à l'acide AL, et autres colorants du même genre. Les nuances obtenues avec ces couleurs et par les procédés indiqués dans le dit carnet sont solides à la lumière, mais si cette solidité n'est pas réclamée, on peut aussi obtenir ces nuances d'une manière plus économique avec le Rouge solide A, NS, le Violet à l'acide solide 10 B, etc.

Les « *Teintures solides sur laine* » intéresseront spécialement les fabricants de drap ; on a employé pour la production des échantillons présentés les colorants les plus solides au foulon et à la lumière ainsi que ceux qui sont propres à l'obtention des effets.

Les « *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Co.* » ont aussi réuni dans un élégant carnet d'échantillons les nuances que l'on peut obtenir sur laine avec leurs différents colorants, tels que les couleurs acides pour laine, les couleurs basiques, le bleu alcalin, les couleurs de Benzidine, les couleurs Sulfones, les couleurs d'Alizarine et les matières colorantes pour mordants sur mordant de chrome et les mêmes traitées subséquemment au bichromate. On trouve dans ce petit recueil les renseignements qui peuvent intéresser le teinturier sur chacune des couleurs appartenant à ces différents groupes.

La même maison a encore remis à ses clients une carte intitulée : « *Couleurs de saison sur étoffe de coton* » montrant l'emploi des couleurs de Benzidine et de quelques colorants basiques pour la teinture du coton mercerisé ou non mercerisé.

Le « *Bleu acide brillant R extra* » de la maison *J.-R. Geigy à Bâle* donne des nuances vives et pures. Les teintures sont très solides au décatissage et aux alcalis, solides au lavage et à un foulon relativement vigoureux.

On peut avec ce colorant teindre la laine en pièces et en écheveaux ainsi que la laine filée, la laine en bourre et la laine renaissance.

Le « *Bleu acide brillant extra R* » ne colore pas les fils d'effet de coton en bain acide et il monte d'une manière égale sur la soie et sur la laine. Les fabricants le recommandent aussi pour nuancer les couleurs au chrome en teinture grand teint sur laine.

On teint la *laine* en bain additionné de :

Sulfate de soude . . . . 10 %

et

Acide sulfurique. . . . . 3-5 %

ou de :

Bisulfate de soude . . . . 10 %

On fait bouillir pendant une heure.

Pour la *Mi-laine* on teint à 95°, c'est-à-dire un peu au-dessous de l'ébullition en bain additionné de :

Sulfate de soude. . . . . 10-20 %

Pour la *laine et soie* enfin, on teint à la même température en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 3 % d'acide sulfurique.

Le « *Noir Erio au chrome M* » de la même maison est un noir pour laine à reflet bleuâtre, qui est très solide à la lumière et très facilement soluble, ce qui permet son emploi pour la teinture en appareils. Les teintures sont après lavage solides au frottement ; la laine reste souple et donne de bons résultats en filature.

Pour teindre avec ce colorant, on entre à 60-80° dans le bain renfermant la quantité nécessaire de couleur ainsi que 3-5 % d'acide acétique (ou 2-3 % d'acide formique à 50 %) ; on monte lentement au bouillon que l'on maintient pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, puis on ajoute 2 % d'acide sulfurique. Le bain s'épuise complètement. On ajoute alors 2 % de bichromate et on développe le noir en faisant bouillir environ une demi-heure. On facilite l'unisson de certaines qualités de laine, en ajoutant au bain 5-10 % de sulfate de soude. Pour la teinture en appareils on fait bouillir dans l'appareil la quantité d'eau nécessaire avec de l'oxalate

d'ammoniaque et du sulfocyanure d'ammonium, puis on ajoute le colorant et on introduit la laine de 70 à 80°. On monte lentement au bouillon en laissant couler goutte à goutte dans le bain 3 °/₀ d'acide acétique. On maintient l'ébullition une demi-heure, puis on ajoute de nouveau lentement 2 °/₀ d'acide acétique. Le bain s'épuise presque complètement et si l'on y ajoute encore 2 °/₀ d'acide sulfurique, il tire à clair. On ajoute alors 2 °/₀ de bichromate sans laisser refroidir, on fait bouillir une demi-heure et on lave. Les résultats obtenus en teinture sont parfaits, d'après les fabricants, si l'on a soin dans la teinture en appareils d'employer de l'eau non calcaire et d'ajouter l'acide acétique lentement, puis d'éviter de teindre dans des appareils en cuivre luisant ou bien d'ajouter dans ce cas environ 0,5 °/₀ de sulfocyanure d'ammonium du poids de la laine.

Si l'eau est calcaire, on peut la corriger en ajoutant suivant la teneur en sels calcaires 300-600 grammes d'oxalate d'ammoniaque par 1 000 litres d'eau. Pendant l'introduction de l'oxalate il faut avoir soin de faire bouillir l'eau et d'ajouter, seulement après, le colorant. L'oxalate lui-même peut se préparer très facilement en dissolvant 200-400 grammes d'acide oxalique dans de l'eau chaude et ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à neutralité de la solution. Il faudra pour cela 260 à 520 grammes d'ammoniaque.

Le « *Bleu mordant solide R brev.* » des « *Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning* » est une nouvelle marque de ce colorant pour laine qui est recommandée à cause de sa solidité ; elle se distingue de l'ancienne marque B par une nuance plus rougeâtre, mais elle est douée des mêmes propriétés parmi lesquelles les fabricants signalent particulièrement la solidité à la lumière, au foulon, à l'eau et au décatissage humide.

Ce Bleu s'applique à tous les genres de teinture de la laine grand teint, aussi bien en bourre qu'en filé ou en tissu, pour la production de bleus foncés ainsi que pour nuancer et corser d'autres couleurs à mordants ou développées au chrome.

La teinture se fait soit en un bain avec développement consécutif au chrome, soit sur mordant préalable au chrome, comme nous l'avons indiqué dans une précédente Revue à propos de l'ancienne marque B (1).

Le « *Bleu marine Thiogène R conc.* » est un nouveau colorant au soufre mis en vente par la même maison ; il donne en nuances foncées un bleu foncé cuivré et peut être avantageusement combiné avec les Cyanines et les Bleus Thiogènes pour la production de nuances indigo. On l'emploiera pour les articles grand teint à condition toutefois que la solidité au chlore ne soit pas exigée. On peut aussi l'utiliser pour la teinture en pièces car on peut, de même que les Bleus Thiogènes, l'appliquer soit sur continue, soit sur Jigger, sans avoir à craindre le bronzage des lisières.

Il est suffisamment soluble pour pouvoir être employé dans beaucoup de cas dans la teinture sur appareils.

Le « *Noir bleu d'alizarine à l'acide 3B brev.* » est un nouveau colorant grand teint pour laine.

Les fabricants le recommandent pour la teinture de la laine en bourre, du peigné, du filé et de la pièce.

Ce colorant bien soluble peut être employé en teinture soit sur barques ouvertes, soit sur appareils mécaniques. On l'applique aussi bien en un bain avec traitement subséquent au chrome que sur mordant préalable au chrome.

Il est solide à la lumière, au foulon, aux acides et au carbonisage, au décatissage sec et humide, au soufre, à la transpiration et au frottement. Les fabricants le recommandent pour la production de nuances ardoise ou de tout autre gris ainsi que pour le nuançage de nuances combinées : mode, brun, olive, vert, etc.

Voici les procédés de teinture tels qu'ils sont indiqués par les fabricants.

Procédé en un bain. — On monte le bain de teinture avec la quantité voulue de colorant préalablement dissous dans de l'eau chaude pure, 10-20 °/₀ de sulfate de soude et 3-5 °/₀ d'acide acétique ; on entre à 50° environ et on porte lentement au bouillon. Après une demi-heure d'ébullition, on ajoute 2 °/₀ d'acide sulfurique en deux portions en faisant bouillir 20 minutes après chaque addition. Ensuite, on refroidit légèrement le bain, on ajoute la quantité nécessaire de bichromate de potasse et on fait bouillir de nouveau une demi-heure à une heure.

Sur mordant préalable. — On mordance comme d'habitude, d'après l'intensité de la nuance, avec 1-3 °/₀ de bichromate de potasse et 1,5 à 2,5 °/₀ de tartre ou une quantité correspondante d'un substitut jouant le même rôle, tel que l'acide lactique, la lactoline, l'acide formique, etc., et on teint sur bain frais additionné de 5-10 °/₀ d'acide acétique. On entre à 40-50°, on porte lentement au bouillon et on le maintient pendant une heure et demie.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 345.

Par l'emploi d'un agent auxiliaire dans le mordant, agent qui épuise complètement le chrome, on peut aussi teindre sur le bain de mordançage.

La solidité au foulon des nuances est augmentée par un traitement consécutif dans le bain de teinture avec o,5 % de bichromate de potasse.

Les teintures en « *Noir bleu d'alizarine à l'acide* 3 *B brev.* » conservent la même nuance à la lumière artificielle qu'à la lumière naturelle.

Le « *Bordeaux brillant Diamine R* de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* est doué, d'après les fabricants, de la même excellente solidité aux acides que l'ancienne marque *Bordeaux Diamine S* tout en étant beaucoup plus vif et plus résistant à la lumière et au fer chaud.

On le recommande soit pour l'employer seul, soit pour l'employer en combinaison avec les Ecarlates solides Diamine ; le Bordeaux brillant Diamine R est particulièrement précieux pour la production de bordeaux vifs, solides aux acides et à la transpiration, sur tissus mercerisés, filés et pour les autres applications sur coton.

Il convient très bien pour la teinture sur appareils et peut aussi être employé pour la teinture d'articles mi-laine et mi-soie.

On teint le coton avec ce produit en bain additionné de 1-2 % de carbonate de soude et suivant l'intensité de la nuance, de 10-20 % de sulfate de soude calciné ou de sel marin ; on teint au bouillon pendant une heure de la manière habituelle pour les couleurs Diamines.

Pour les articles mi-laine on teint aussi au bouillon en bain neutre renfermant 20 grammes par litre de sulfate de soude ; les articles mi-soie enfin se teignent de préférence en bain additionné de 5-10 grammes de sulfate de soude et 2-3 grammes de savon par litre de bain.

Les *Violets Naphtylamine* 4 *BN et* 8 *BN* sont des colorants pour laine ; ils sont d'un rendement double de celui du *Violet Azo pour laine* et qui sont très solides au lavage tout en unissant aussi facilement que ces produits.

Les *Bleus Naphtylamine RR*, *B*, *BB* et *le Bleu Naphtylamine brillant* 3 *B* sont aussi des colorants d'un rendement double de celui des *Bleus Azo pour laine* et d'une bien meilleure solidité au lavage.

Ces marques sont recommandées par les fabricants comme présentant un grand intérêt non seulement pour la teinture des draps de dames de toutes sortes, mais aussi pour la teinture en flotte. Le Bleu Naphtylamine brillant 3 B donne un bleu vif, les Bleus Naphtylamine B et BB des tons de bleu marine très courants et le Bleu Naphtylamine RR, le bleu marine rougeâtre que l'on recherche souvent.

On teint avec ces colorants par la méthode habituelle en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 10-15 % de bisulfate de soude (suivant l'intensité de la nuance) ou 10 % de sulfate de soude et 4-5 % d'acide sulfurique.

Pour les tissus carbonisés et non désacidulés, on commence par teindre seulement avec du sulfate de soude et on n'ajoute que plus tard, s'il y a lieu, un peu de bisulfate de soude.

Le « *Bleu Anthracène FR* » est une nouvelle marque de la série de ces colorants introduits dans le commerce par la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes.*

Il possède la même solidité que les anciennes marques dont il se distingue par la vivacité de sa nuance. Il sert pour la production de bleus solides par le procédé de teinture en un seul bain, mais il peut aussi s'employer sur mordant de chrome et donne de cette façon des bleus vifs très solides.

Pour la teinture en un seul bain, les fabricants recommandent le procédé suivant :

On teint avec addition de 10 % de sulfate de soude et 2-3 % d'acide acétique en entrant à 45-50°, on chauffe au bouillon, qu'on maintient pendant environ 20 minutes. Au bout de ce temps, on épuise le bain en y ajoutant petit à petit 2-4 % d'acide sulfurique ; on refroidit ensuite le bain et on traite au bouillon pendant environ trois quarts d'heure avec une quantité de bichromate de potasse égale aux 2/3 à 3/4 de la quantité de colorant employé. Pour la teinture sur mordant de chrome, on mordance 1 heure un quart à 1 heure et demie au bouillon avec 2-4 % de bichromate de potasse, 1 1/2-3 % de tartre suivant l'intensité de la nuance ; on rince la marchandise et on teint en bain nouveau avec addition de 1-2 % d'acide sulfurique.

On commence à 40°C. environ, on chauffe au bouillon qu'on maintient pendant 1 heure et demie à 2 heures ; pendant ce temps, on épuise le bain en y ajoutant 4-6 % d'acide acétique.

Lorsqu'on se sert d'un récipient en cuivre, il faut commencer par ajouter au bain de teinture chaud 1/2 % de sulfocyanure d'ammonium du poids de la marchandise à teindre ; il est bon d'attendre ensuite une demi-heure avant d'ajouter le colorant, le sulfate et l'acide.

Les *Noirs Immédiats brillants* 5 *BV conc. et* 6 *BG conc. Brevetés*, sont de nouvelles marques dont la première convient pour les noirs bleutés et la seconde pour les noirs nourris à reflet bleuâtre. Elles se prêtent à tous les genres de teinture du coton et sont spécialement recom-

mandées par les fabricants, à cause de leur nuance bleutée pour la teinture des filés de coton mercerisés et du coton en pièces, ainsi que pour la teinture des appareils mécaniques.

On teint par les méthodes généralement employées pour les colorants au soufre et l'on trouve dans la petite note qui accompagne les échantillons teints, avec ces deux marques, le détail des procédés.

Les nuances obtenues sont très solides au bouillon, au soufre, au fer chaud ainsi qu'au mercerisage et aux acides.

La « *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* » a remis à sa clientèle sous la désignation d'*Imitation d'effets de tissage par enlevages sur des tissus teints avec des Couleurs Diamines*, une série d'échantillons d'enlevages sur tissu de coton, imitant les tissus de fil peigné pour hommes. Ces échantillons ont été rongés avec l'Hydraldite, produit de cette maison ; le procédé, au dire des fabricants, est simple et peu coûteux, les nuances obtenues possèdent une bonne solidité telle qu'on l'exige pour ce genre de tissus.

Le « *Bordeaux Columbia B* » est une matière colorante substantive pour la teinture du coton que l'*Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation* a introduite dernièrement dans le commerce. Elle se distingue par une remarquable solidité à la lumière et elle est recommandée par les fabricants, non seulement pour la teinture des fibres végétales mais aussi pour celle des marchandises mélangées comme la mi-laine et la mi-soie.

Le « *Bordeaux Columbia B* » est facilement soluble et il égalise bien. Il se prête à la production de nuances Bordeaux et Rouge vineux bon marché, ainsi que pour les mélanges avec d'autres colorants égalisant bien pour les nuances mode de tout genre. Il faut noter qu'il se fixe d'une manière un peu plus intense sur le coton que sur les fibres animales mais qu'il teint les deux fibres en ton à peu près semblables ; ceci pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

On peut teindre avec ce produit dans le cuivre, dans le fer ou sur appareils.

Pour le coton et les autres fibres végétales on teint pendant une heure au bouillon en bain additionné de 20 % de sel de Glauber cristallisé et de 1 % de soude calcinée. Pour les nuances foncées on recommande d'augmenter la dose de sel de Glauber, les bains s'épuisent bien.

On teindra la mi-laine à environ 90° en bain additionné de 10-20 % de sel de Glauber et la mi-soie à la même température et en bain de savon additionné de la même quantité de sel de Glauber que pour la mi-laine.

Les *Violets de Guinée* 6 *B*, *S* 4 *B et R* sont destinés à la teinture de la laine et de la soie, leur bon rendement, la beauté de leur nuance ainsi que leur solidité aux alcalis, au lavage et au foulon sont leurs caractères distinctifs.

Ils sont très solubles et égalisent bien ; ils peuvent être employés en combinaison avec d'autres colorants acides ; ils peuvent aussi être mélangés avec des couleurs pour mordants car ils tirent bien sur laine mordancée.

Le fait qu'ils tirent très bien en bain neutre au sulfate de soude permet de les recommander pour la teinture de la mi-laine en un seul bain. Ils teignent aussi le Gloria en bain additionné d'acide acétique et tirent également sur les deux fibres.

La soie, le tussah, la chappe, purs ou chargés, peuvent être teints avec ces Violets qui fournissent des nuances très solides à l'eau.

On teint en bain additionné de :

Sulfate de soude cristallisé	10 %
Acide acétique	5 »

on entre la laine vers 60-70° et on chauffe à ébullition ; après une demi-heure à trois quarts d'heure on ajoute :

Bisulfate de soude	3-4 %

ou :

Acide sulfurique.	1-1,5 %

puis on fait bouillir encore une demi-heure ; les bains s'épuisent bien.

La lumière artificielle fait paraître les nuances un peu plus rougeâtres.

Les *Noirs amines* 4 *B*, *S* 4 *B*, 6 *B*, *et* 10 *B* sont de nouveaux colorants pour laine fabriqués par l'*Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*, à Saint-Fons ; ils sont doués des mêmes propriétés générales que les Noirs pour laine de la même maison, mais ils s'en distinguent par une solidité supérieure à la lumière

La marque 4 B donne un noir plein à reflet bleuté ; S 4 B fournit un noir plus nourri, 6 B a beaucoup de fleur et 10 B donne un bleu noir à reflet verdâtre.

Ces colorants qui sont très solubles unissent et pénètrent bien. Outre qu'elles sont très solides

à la lumière, les teintures résistent bien au décatissage, aux alcalis, aux acides, à la transpiration et au frottement; la lumière artificielle ne change pas leur nuance.

Les fabricants recommandent les *Noirs amines* d'abord pour la teinture des étoffes de petite et grande confection, puis pour celle des filés de laine qui doivent, en même temps, résister à la lumière, au soufrage et au lavage, ainsi que des feutres à chapeaux car ils pénètrent le feutre et égalisent bien. La marque 10 B, qui peut s'employer seule ou en combinaison avec les autres marques ou avec les *Noirs pour laine* et les *Noirs acides*, se prête en outre à la teinture des plumes.

On teint en bain additionné de :

Sulfate de soude cristallisé	10 %
Bisulfate de soude	5 »

ou :

Acide sulfurique	1,5-2 %

ou :

Acide acétique	3 »

On entre la laine vers 60-70°, puis on chauffe lentement jusqu'à ébullition : après avoir laissé bouillir une demi-heure à trois quarts d'heure on ajoute :

Bisulfate de soude	3 %

ou :

Acide sulfurique	1 %

puis on fait bouillir encore une demi-heure pour épuiser le bain.

Les teintures à l'acide acétique sont plus fleuries que celles faites au bisulfate ou à l'acide sulfurique.

Les *Noirs amines* tirent suffisamment en bain neutre sur la laine pour que l'on puisse les employer dans la teinture de la mi-laine.

La même Société vient d'introduire encore dans le commerce deux nouvelles marques rentrant dans la même série, le *Noir Amine 4 BG* et le *Noir vert amine B*.

Le *noir 4 BG* fournit un noir fleuri dont la jolie nuance n'est pas changée par la lumière artificielle. Ses autres propriétés correspondent à celles des autres marques de cette série.

Le *Noir vert Amine B* est très facilement soluble, il égalise bien et pénètre bien.

Il est recommandé pour la production de nuances vert russe, ainsi que pour être mélangé avec d'autres couleurs égalisant bien, spécialement pour la production de nuances solides à la lumière, dans la teinture en pièces des étoffes de confection pour dames et pour hommes.

On peut également l'employer pour teindre la mi-laine, car il tire en bain neutre additionné de sel de Glauber.

Les teintures faites en présence d'acide acétique sont avec le Noir 4 BG un peu plus fleuries et avec le Noir vert un peu plus vives et vertes que lorsqu'on emploie l'acide sulfurique.

La « *Fabrique de Produits Chimiques, ci-devant Sandoz, à Bâle* », a introduit dans le commerce, sous le nom de *Noir Oméga au chrome PV et PB*, deux très beaux noirs pour laine qui se distinguent par leur belle nuance et leur excellente solidité. Ces colorants qui sont très solubles peuvent être employés dans la teinture en appareils. On peut aussi les employer pour la teinture des échevettes et des pièces, car ils sont doués d'une bonne pénétration.

Ces noirs sont solides au foulon, à la lumière et au décatissage ; ils ne dégorgent pas au frottement et résistent bien à l'action de la transpiration.

La nuance fleurie et douée d'un reflet bleuté de ces noirs se rapproche beaucoup, spécialement celle de la marque PB, de la nuance du Noir au Campèche.

Voici le procédé de teinture recommandé par les fabricants.

Pour 100 kilogrammes de laine on teint au bouillon pendant une 1/2 heure dans un bain renfermant :

Noir Oméga au chrome PB ou PV	7 %
Acide acétique à 40 %	4 »

on refroidit à 75° pour ajouter au bain :

Bichromate de potasse	2 %
Acide sulfurique à 66° Bé	1 »

On traite encore pendant 1 heure 1/4 au bouillon, puis on lave et on sèche.

La nuance avant le chromatage est brun rougeâtre, elle ne vire au noir bleuté qu'après le traitement au chrome.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Bordeaux Columbia B	Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin	Poudre brun-noir	Rouge	Violet, puis précipite	Jaunit légèrement, puis précipite à la longue	Jaunit légèrement, puis précipite à la longue	Bleu
Noir Amine 4 BG	»	Poudre noire	Violet-bleu	Bleuit légèrement, puis précipite à la longue	Bleuit légèrement, puis rougit et précipite	Bleuit légèrement	Vert
Noir Vert Amine B	»	»	Bleu-vert	Bleuit et décolore	Violet, puis rouge	Pâlit	Vert-bleu
Bordeaux brillant Diamine R	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brune	Rouge	Violet bleu, puis précipite	Pas de changement, puis précipite à la longue	Pas de changement, puis précipite à la longue	Bleu
Violet Naphtylamine 4 BN	»	Poudre brun-rouge	Rouge-violet	Jaunit fortement	Jaunit	Jaunit	Violet-rouge
8 BN	»	Poudre noir-brun	»	»	Jaunit légèrement	Pas de changement	»
Bleu Anthracène au chrome FR	»	»	»	Jaunit	Pas de changement	Bleuit	Violet-bleu
Bleu brillant de Naphtylamine 3 B	»	Poudre verte	Bleu	Jaune	Verdit	Pas de changement	Violet-rouge
Bleu de Naphtylamine RR	»	Poudre brun-noir	Violet	Jaune	Bleuit légèrement, puis décolore	Vire légèrement au violet	Rouge-brun
B	»	»	Violet plus bleu	»	Pas de changement, puis décolore	Pas de changement	»
BB	»	»	Violet plus bleu	»	»	»	»

SUR LE POIDS ATOMIQUE ABSOLU DU DYSPROSIUM

Par **M. G.-D. Hinrichs.**

M. G. Urbain vient de publier (*Comptes Rendus*, t. CXLIII, p. 598-600, **1906**) les résultats de ses déterminations du poids atomique du dysprosium, ajoutant des remarques spécifiques sur le degré de pureté des produits employés. Par cette circonstance, le nouveau travail de M. Urbain acquiert une importance plus haute encore pour la question des poids atomiques absolus que son travail sur le terbium déjà considéré (*Comptes Rendus*, t. CXLII, p. 1196, **1906**).

M. Urbain présente deux séries de déterminations, une *première* tirée des nitrates et une *deuxième* tirée des éthylsulfates. La première ne donne qu'une « *première approximation* » pour « *nous assurer de la constance des poids atomiques des terres de notre fractionnement* » pendant que « *les terres qui ont servi* pour la *deuxième série étaient plus pures que les précédentes. En particulier, la fraction 9 donnait un oxyde presque rigoureusement blanc.* »

Dans ses calculs, M. Urbain a adopté H = 1,007 et S = 32,06 (*l. c.*, p. 600), valeurs que j'ai démontrées erronées dans les *Comptes Rendus*. Donc, toutes ses valeurs calculées sont nécessairement erronées. De plus, ses valeurs calculées sont en conflit avec les qualifications chimiques de la pureté données par M. Urbain ; car les moyennes et les variations dans les deux séries sont presque identiques, et il n'y a rien marquant le fait chimique essentiel que la fraction n° 9 est la

plus pure de toutes. Voilà donc le chimiste habile démontrant lui-même l'erreur de ses méthodes de calcul et de ses valeurs fondamentales adoptées.

Examinons enfin les déterminations de laboratoire de M. Urbain en les soumettant à notre méthode de calcul absolu, comme nous l'avons fait pour ses belles déterminations chimiques sur le terbium.

M. Urbain a pesé le sulfate cristallisé et son résidu après calcination. Pour $Dy = 162{,}5$ exactement, le poids atomique du sulfate cristallisé $Dy^2(SO^4)^3 + 8\,H^2O$ est 757 et le poids atomique de l'oxyde Dy^2O^3 est 373 exactement; tous pour nos valeurs absolues de $H = 1$ et $S = 32$ exactement. Donc, le rapport atomique est $\frac{\text{Oxyde}}{\text{Sulfate}} = \frac{373}{757} = 0{,}49273$, et les analyses de M. Urbain nous donnent les *excès analytiques* (1) suivants :

Substance employée			Travail de laboratoire par M. G. URBAIN		Travail de calcul par M. G.-D. HINRICHS	
Série	Fraction numéros		Excès analytique	Pesées sulfate	Rapport analytique	Oxyde
I.	35	I	1,6966	0,8359	0,49269	— 4
		II	2,0926 (2)	1,0301	226	— 47
	38	I	1,8415	0,9069	248	— 25
		II	1,5519	0,7646	288	+ 15
	41	I	2,4955	1,2296	273	0
		II	1,8130	0,8927	239	— 34
II.	9	I	1,8817	0,9271	269	— 4
		II	1,1174	0,5500	266	— 7
	8	I	1,7308	0,8528	272	— 1
		II	2,6038	1,2820	236	— 37
	7	I	1,6942	0,8346	262	— 11
		II	2,1776	1,0726	256	— 17

Les excès analytiques sont en parfaite harmonie avec les déclarations citées de l'analyste éminent. Pour la première série, tirée des nitrates, les variations des deux déterminations sont :

N° 35	de — 4 à — 47, soit 43	Moyenne. . .	39
N° 38	de — 25 à + 15, soit 40		
N° 41	de 0 à — 34, soit 34		

Pour la deuxième série tirée des éthylsulfates :

N° 9	de — 4 à — 7, soit 3	Moyenne. . .	15
N° 8	de — 1 à — 37, soit 36		
N° 7	de — 11 à — 17, soit 6		

La variation dans la deuxième série est donc au-dessous de la moitié de celle de la première série. De plus, les *valeurs extrêmes* de la première série sont — 47 et + 15, soit une variation totale de 62 ; pour la deuxième série, ces extrêmes sont — 1 et — 37, soit 36, valeur un peu au-dessus de la moitié de celle de la première série.

Et quelle fraction a donné les valeurs les plus précises ? La réponse se lit instantanément dans *la petitesse des excès analytiques : c'est précisément la fraction n° 9, déclarée par M. Urbain, être la plus pure de toutes.*

Ce sont de telles observations chimiques qui montrent qu'il n'y a ici point de concordance fortuite, mais bien l'accord de l'expérience et du calcul avec la nature.

Enfin le poids atomique absolu du dysprosium est 162,5 exactement.

---

(1) L'excès analytique est l'excès des rapports analytiques sur le rapport atomique, exprimé en unités de la cinquième décimale.

(2) Les *Comptes rendus*, p. 599, donnent la valeur 1,1966 laquelle demanderait le rapport impossible 0,69856. Il y a donc là une erreur typographique.

Après avoir trouvé la concordance de toutes les autres déterminations, nous avons calculé la valeur de chaque pesée par ce rapport et l'autre pesée. Partant de 1,1966 on obtient pour l'oxyde une valeur impossible. Partant de 0,8359 pour l'oxyde on trouve pour le sulfate 1,6965, on voit positivement que la valeur trouvée était 1,6966, laquelle s'accorde avec la valeur calculée jusqu'à un dixième de milligramme. Ce qui montre une fois de plus l'admirable travail chimique de M. Urbain.

CELLULOÏD

Recherches sur le celluloïd

Par **M. W. Will** (1).

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1906**, p. 1377.)

I. — Partie générale.

La question de l'inflammabilité du celluloïd a acquis une nouvelle importance pendant ces derniers temps en raison des incendies survenus dans les fabriques de celluloïd et les dépôts d'articles de ce genre. Dans la plupart des pays, les autorités et les intéressés recherchent les moyens permettant de combattre ces causes d'accidents qui semblent devenir de plus en plus fréquentes, soit en surveillant plus sévèrement le commerce du celluloïd, soit en contrôlant la fabrication de la matière première et les qualités des produits fabriqués. A la vérité, il est rare que l'on ait pu établir avec certitude la cause exacte des incendies survenus et l'on doute parfois qu'ils soient dus à la présence de celluloïd. Cependant, les observations faites semblent bien indiquer que le celluloïd présente des dangers tout particuliers et qui nécessitent un examen approfondi.

Ce danger est d'abord attribuable à la grande rapidité avec laquelle le celluloïd enflammé continue à brûler. Les comptes rendus des incendies de celluloïd relatent très souvent que le feu s'est propagé avec une telle rapidité qu'il a été impossible de rien sauver. Tel est, par exemple, le cas de la fabrique d'objets en celluloïd Schmulwitsch et Hafste à Czenstochau (2).

Un autre fait établi, c'est que le celluloïd n'est pas comme le bois ou la corne une substance qui se conserve sans aucune altération. Il peut subir, dans certaines circonstances, une décomposition spontanée qui peut finalement devenir la cause d'un incendie. A l'occasion de l'incendie de la fabrique de bicyclettes Adler à Francfort-sur-Mein (3), on a remarqué que certains garde chaînes en celluloïd étaient devenus jaunes et troubles tandis que ceux qui avaient été fréquemment fabriqués étaient parfaitement transparents et incolores. Les parties métalliques étaient fortement rouillées et les rivets en laiton recouverts d'azotate de cuivre basique. Le papier placé dans ces gardes-chaînes fournissait les réactions de l'acide azotique. En un mot, on pouvait reconnaître tous les caractères d'une décomposition chimique spontanée avec tous les phénomènes qui l'accompagnent, comme on l'a souvent observé avec la nitrocellulose contenue dans la celluloïd. L'expert chargé d'établir les causes de l'incendie l'a attribué à une modification de ce genre du celluloïd.

Les dangers d'asphyxie qui accompagnent les grands incendies de toutes sortes et auxquels sont surtout exposés les pompiers affectent un caractère de gravité toute particulière dans le cas des incendies de celluloïd. Le bois qui brûle en présence d'une quantité d'air insuffisante ne peut donner que de l'oxyde de carbone comme produit toxique tandis que le celluloïd fournit, en outre, des vapeurs nitreuses très dangereuses à respirer. Un grand nombre d'ouvriers employés à combattre le grand incendie de la fabrique de celluloïd de Schwartz et de la maison Friester et Cie de Berlin (4), survenu au commencement de 1903, furent malades et présentèrent des symptômes d'empoisonnement. Il ressort de là qu'il ne s'agit pas d'une simple asphyxie mais d'une action spécifique des gaz et des vapeurs dégagés pendant la combustion du celluloïd.

Les grands incendies de celluloïd sont parfois accompagnés de véritables explosions. Lors de l'incendie des usines de Francfort-sur-Mein dont il a déjà été question, une partie des murs et des fenêtres furent projetés des deux côtés à plus de 100 mètres de distance et il se produisit une détonation formidable. L'expert consulté par la compagnie d'assurances a émis l'opinion que les gaz et les vapeurs résultant de la décomposition spontanée du celluloïd se sont dégagés soudainement et ont formé avec l'air contenu dans l'espace clos un mélange explosif qui s'est enflammé pour une raison quelconque et qui a explosé à la façon d'un mélange d'air et de gaz d'éclairage (5). L'accident survenu à Paris, en février 1904, est dû à la même cause (6). Cet incendie fut précédé d'une explosion occasionnée par les vapeurs dégagées par le celluloïd fraîchement préparé. Il est possible que les articles en celluloïd récemment collés ou réparés à l'aide de dissolvants volatils et inflammables dégagent ceux-ci en formant un mélange explosif (7).

Les observations qui précèdent et celles que l'on a fait dans des cas analogues fournissent d'utiles indications sur la question de l'inflammabilité du celluloïd. Mais les opinions diverses et souvent con-

(1) Communication de l'office central de recherches scientifiques et techniques, Neu-Babelsberg près Berlin.
(2) *Zelluloïd Industrie* (*Beilage zur Gummizeitung*), **1904**, 18.
(3) *Zelluloïd Industrie*, **1901**, p. 10.
(4) *Zelluloïd Industrie*, **1903**, p. 22.
(5) Voir à ce sujet la conférence faite, le 24 avril 1905, par Hassack devant la réunion des industriels viennois s'occupant du celluloïd (*Zelluloïd Industrie*, **1905**, p. 36.)
(6) *Annual Report of H. M. Inspectors of Explosives for the year* **1904**, p. 57.
(7) Voir aussi *Zelluloïd Industrie*, **1904**, p. 33.

tradictoires sur la cause et la nature des accidents constatés démontrent nettement que les produits que l'on prépare et vend sous le nom générique de celluloïd ne sont pas suffisamment étudiés au point de vue de leurs propriétés chimiques et physiques.

La dénomination générale de celluloïd désigne une masse analogue à la corne par son aspect, composée de nitrocellulose et de camphre. On emploie généralement deux parties de cellulose faiblement nitrée pour une partie dee camphre et l'on amène le mélange à posséder une consistance gélatineuse en se servant d'un dissolvant qui est généralement l'alcool. Quelques résultats analytiques montreront combien est variable les compositions des divers celluloïds du commerce.

Nitrocellulose	Camphre	Dissolvant, colorant, etc.	Remarques
64,89	32,86	2,25	Voir *Prometheus*, **1891**, p. 674.
73,7	22,79	3,51	
73,2	23,6	3,2	Analyses effectuées par nous.
71,48	27,31	1,21	
73,8	24,3	1,9	
71,5	27,0	1,5	

Par suite de l'action du dissolvant et de la présence de quantités relativement considérables de camphre, la nitrocellulose employée a perdu une partie de ses propriétés normales.

La nitrocellulose employée contient en moyenne de 10 à 12 °/₀ d'azote. A l'état primitif, elle est sensible au choc et au frottement ; ce n'est que par les traitements ultérieurs qu'on lui fait subir, qu'elle perd la faculté de détoner sous l'influence d'une violente action mécanique (1).

La nitrocellulose est, comme on le sait, une matière extrêmement inflammable et brûlant très rapidement. Cette propriété est fortement atténuée par la présence du camphre et par le fait que la masse est compacte. L'atténuation obtenue est suffisante pour que le celluloïd ait pu trouver de multiples emplois, mais la solution du problème de la préparation d'un celluloïd ininflammable paraît être encore très éloignée.

La façon dont le celluloïd supporte les températures un peu élevées présente aussi un grand intérêt pratique pour la question qui nous occupe. Les températures voisines de 100° présentent déjà de l'importance. Des recherches précises (2) ont montré que la décomposition de la nitrocellulose croit très rapidement à mesure que la température augmente. C'est ainsi qu'une élévation de 10° peut quadrupler l'importance de la décomposition. Cette attitude est la même qu'il s'agisse d'un fulmicoton *stable* fortement nitré ou d'une nitrocellulose *stable* faiblement nitrée convenant pour la fabrication du collodion et comme on l'emploie aussi pour la préparation du celluloïd. La présence du camphre dans le celluloïd ne modifie pas essentiellement cette propriété ; elle agit cependant pour ralentir la marche de la décomposition de la nitrocellulose une fois que celle-ci a été provoquée.

Pour établir la façon dont se comportent les succédanés du camphre sous ce rapport, il serait nécessaire de les examiner chacun en particulier. On connaît une série de substances qui ne peuvent être substituées au camphre en raison de leur faculté de décomposer la nitrocellulose. Il est possible que l'instabilité de certains celluloïds industriels soit précisément due à des additions de ce genre, mais la présence de ces corps est souvent difficile à reconnaître.

Les relations existant entre les propriétés de la nitrocellulose et celles du celluloïd que nous venons d'énumérer fournissent de précieuses indications sur l'attitude du celluloïd soumis aux influences extérieures. Mais pour pouvoir porter un jugement certain sur les dangers d'inflammabilité des objets manufacturés en celluloïd, il était nécessaire d'effectuer des recherches expérimentales dont nous rapportons ici le résultat.

II. — Partie expérimentale.

1. *Matières soumises aux essais.*

Les matières premières utilisées pour les essais qui suivent, consistant en celluloïd brut et manufacturé, ont été mises à notre disposition par le chef de la police de Berlin qui nous a incités à entreprendre ce travail.

Le celluloïd brut se présentait sous forme de plaques et de baguettes d'épaisseur et de coloration variables. Les objets manufacturés étaient des peignes, des épingles à cheveux, des poupées, des jouets divers, etc. Tous ces produits étaient pris dans le commerce. Au cours de nos recherches, nous avons reconnu la nécessité d'étudier également la nitrocellulose préparée par l'industrie pour la fabrication du celluloïd.

Enfin, pour nous rendre compte de l'influence qu'exercent les procédés de fabrication sur la stabilité du celluloïd, nous avons préparé nous-mêmes des échantillons de ce produit en utilisant les moyens

(1) Voir Haeussermann. — *Sprengstoffe und Zundwaren*, **1894**, p. 30.
(2) Will. — *Recherches sur la stabilité de la nitrocellulose*, **1900** et **1902**, p. 25.

dont nous disposons ici. Le procédé de fabrication que nous avons suivi est celui que l'on emploie dans l'industrie, autant que ce dernier est connu ou peut l'être par les publications faites sur cette question.

On a d'abord préparé la nitrocellulose spéciale nécessaire en nitrant du coton convenable dans une petite essoreuse à nitration. Le produit nitré a été lavé à l'eau froide jusqu'à disparition de toute réaction acide puis, pour plus de sûreté, lavé à la température ordinaire au moyen d'une solution de carbonate de soude. Finalement, l'excès de carbonate alcalin a été enlevé par lavage à l'eau froide. La nitrocellulose ainsi préparée a été réduite en bouillie et, comme un échantillon a montré qu'elle résistait très mal à la chaleur, on l'a stabilisée par le procédé connu.

On peut se demander ici si la stabilisation de la nitrocellulose destinée à la fabrication du celluloïd est l'objet de soins assez attentifs dans toutes les fabriques. Nous avons eu entre les mains des nitrocelluloses industrielles pour celluloïd qui étaient si peu stables qu'elles se décomposaient spontanément au bout de peu de temps. Cette partie de la fabrication mérite d'être l'objet d'une grande attention.

La nitrocellulose réduite en bouillie et tamisée, si cela est nécessaire, pour la débarrasser des grumeaux est essorée pour la débarrasser de la majeure partie de l'eau qu'elle retient mécaniquement. On la dessèche ensuite complètement soit en l'étendant dans un espace chauffé à 40° soit en déplaçant l'eau au moyen d'alcool de concentration convenable. Le produit sec est recouvert d'une dissolution alcoolique de camphre préparée dans l'intervalle et après avoir bien mélangé le tout, on l'abandonne longtemps dans un récipient couvert afin d'assurer une pénétration intime et régulière.

Le mélange de nitrocellulose et de camphre humecté d'alcool est ensuite passé sous des cylindres chauds jusqu'à ce que la masse ait acquis l'homogénéité et la plasticité désirées. L'alcool est chassé pendant cette opération en même temps que l'on obtient une masse uniforme, complètement gélatinée. Comme la température de la vapeur servant à chauffer les rouleaux ne dépassait pas 105° et que le dissolvant encore présent agit comme protecteur pendant la durée du traitement, il n'y a guère lieu de craindre que la nitrocellulose commence à se décomposer pendant cette opération, d'autant moins qu'elle a été préalablement stabilisée. Mais il est très possible que la nitrocellulose commence à s'altérer dès ce moment là, tout au moins en ce qui concerne sa résistance à la chaleur, lorsqu'on opère le laminage avec des cylindres chauffés à trop haute température ou qu'on emploie de la nitrocellulose d'une stabilité insuffisante. Il peut arriver que ces cas se présentent de temps à autre dans l'industrie sans qu'on reconnaisse leur fâcheuse influence.

Dans les fabriques de celluloïd, les plaques laminées sont agglomérées à la presse en blocs compacts, homogènes et exempts de bulles d'air dont l'aspect seul permet de reconnaître si l'on a réalisé le mélange intime désiré de la nitrocellulose avec le camphre. On se sert dans ce but d'une presse hydraulique permettant de soumettre les bandes laminées à une pression de 100 à 200 atmosphères par centimètre carré en même temps que l'on chauffe la masse pour la rendre molle et plastique. Dans ce cas encore, nous avons opéré avec de la vapeur dont la température ne dépassait pas 105° en tenant compte qu'une élévation de température de ce genre ne peut être appliquée sans crainte de détérioration qu'à une nitrocellulose très stable.

Le bloc a été ensuite découpé au moyen d'une machine à trancher en feuilles minces de 3 dixièmes de millimètre d'épaisseur que l'on a de nouveau séchées à 40°, en vue de les débarrasser des traces d'alcool qu'elles pouvaient encore retenir. On sait que ces feuilles minces peuvent être réunies en plaques d'épaisseur quelconque en les chauffant et les pressant. Le produit ainsi obtenu correspond au celluloïd brut du commerce. Nous avons transformé ce produit en objets usuels tels que peignes, gobelets, capsules, etc., en le comprimant de nouveau dans des moules maintenus à une température inférieure à 100°. Dans l'industrie, cette opération est effectuée à une température de 120° et même davantage. Un compte rendu relatif à la fabrication des manches d'ombrelles et de parapluies en celluloïd [1] indique même de traiter le celluloïd par la vapeur directe à 5 ou 6 atmosphères ce qui correspond à des températures de 150 à 160°. Nous avons fait quelques essais dans ce sens et nous avons observé les résultats suivants :

Divers échantillons de celluloïd commercial ont été exposés dans un tube de verre à l'action directe de la vapeur chauffée à 150-160°. Quelques échantillons se sont décomposés en gonflant et brûlant soudainement ensuite. D'autres ont supporté cette température pendant un quart d'heure et plus sans qu'il se manifeste aucune décomposition apparente, ce qui ne veut pas dire que leur stabilité n'ait pas été diminuée.

Si l'on jette un coup d'œil d'ensemble sur le mode de fabrication du celluloïd, on voit qu'il n'est pas seulement soumis à des actions mécaniques mais qu'au contraire, il est exposé, dans certains cas, à subir des modifications chimiques dont on ne peut nier les conséquences possibles au point de vue de la stabilité du celluloïd fabriqué.

L'attitude du celluloïd vis-à-vis des influences extérieures qu'il peut subir pendant sa conservation a déjà été l'objet de recherches [2]. Mais comme des doutes règnent encore sur plusieurs points importants, nous avons cru bon de contrôler aussi les points bien établis.

2. *Attitude du celluloïd brut et manufacturé vis-à-vis des influences extérieures qu'il peut avoir à subir pendant sa conservation.*

a) Action de la pression, de la percussion et du choc. — Le celluloïd passe pour être extrêmement peu sensible à la pression, à la percussion et au choc. Nous pouvons corroborer cette opinion, même en ce qui concerne les celluloïds qui résistent mal à la chaleur. Dans aucun cas, nous ne sommes parvenus à amener l'explosion ou la décomposition à un degré quelconque des échantillons de celluloïd que nous

(1) *Zelluloïd Industrie*, **1901**, p. 45.
(2) Voir à ce sujet les nombreux travaux publiés et en particulier *Zelluloid-Industrie*, **1900**, p. 2.

avons entre les mains, quelle que soit la violence de l'action mécanique à laquelle nous les ayons soumis. Nous croyons, par suite, que l'inflammation du celluloïd ne peut être provoquée dans aucun cas par une action purement mécanique.

Pour nous assurer de l'insensibilité du celluloïd aux actions mécaniques, nous avons utilisé le mouton employé pour l'essai des explosifs. Cet appareil se compose essentiellement d'une enclume en acier et d'un poids également en acier guidé dans le sens vertical et que l'on peut faire tomber sur la substance à essayer d'une hauteur variable et exactement connue. On place un petit morceau de celluloïd pesant 1 décigramme environ sur l'enclume, ou par-dessus un poinçon en acier à surface lisse destiné à transmettre sûrement le choc à la substance à essayer, puis on laisse tomber la masse pesant 2 kilogrammes d'une hauteur de plus en plus grande. L'expérience apprend que les substances qui supportent une hauteur de chute de 2 mètres sans exploser sont insensibles à tous les chocs qu'elles peuvent subir dans d'autres cas.

b) Action du courant électrique et de l'étincelle. — Les échantillons de celluloïd que nous avons examinés se sont montrés aussi indifférents au courant électrique et à l'étincelle qu'au choc. Nous avons cependant opéré dans les conditions les plus diverses d'intensité et de durée de l'action, au moyen de la bouteille de Leyde, des machines à influence, des résistances liquides, etc. Nous avons même fait passer des étincelles à travers des plaques de celluloïd de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur. Dans aucun cas, nous ne sommes parvenus à provoquer l'inflammation ni même à obtenir des traces superficielles de combustion ou de décomposition. Sous ce rapport, nous n'avons pu reconnaître aucune différence entre le bon et le mauvais celluloïd.

On croyait jusqu'ici que le courant électrique ou l'étincelle pouvaient provoquer tout au plus l'inflammation du celluloïd ; il semble à peu près impossible que ces influences produisent une explosion. A l'appui de cette façon de voir, on peut rappeler que l'on ne connaît pas un seul cas d'explosion de poudre gélatine sans fumée provoquée par la foudre et que le celluloïd possède une stabilité encore plus grande.

c) Action de la lumière. — Nous avons exposé des échantillons de celluloïd de diverses qualités et colorations à l'action d'une petite lampe à arc de 250 bougies Hefner environ ; cette action a été prolongée pendant un mois à raison de 8 heures par jour. La lumière traversait une couche d'eau destinée à retenir la majeure partie de la chaleur rayonnée simultanément de telle sorte que l'on pouvait juger de l'action de la lumière seule, sans la confondre avec l'influence nuisible de la chaleur dont il sera question plus loin.

Dans ces conditions, nous n'avons pu reconnaître aucune modification des différents celluloïds examinés.

Les échantillons de différente stabilité exposés pendant tout l'été à l'air libre, dans un endroit recevant les rayons du soleil, ne présentaient aucune altération sensible. On ne semble pas être parvenu jusqu'ici à déceler une action nuisible de la lumière sur le celluloïd.

d) Action de la chaleur. — Le celluloïd préparé dans de bonnes conditions, en partant de matières premières irréprochables, est par lui-même, très résistant, qu'il soit brut ou manufacturé, à l'action d'une chaleur modérée telle que celle à laquelle il peut être exposé au voisinage d'un four, d'une lampe électrique, d'un tuyau de chauffage à la vapeur ou à l'air chaud, etc.

Par contre, nous avons pu nous assurer que certains produits industriels présentaient une résistance extrêmement faible à la chaleur. Il est très vraisemblable que ces celluloïds instables ont joué le principal rôle dans les nombreux incendies d'usines et de dépôts constatés pendant ces derniers temps. Il y a lieu de se demander si la nitrocellulose employée pour fabriquer le celluloïd présente toujours une stabilité suffisante ou si elle n'est pas altérée pendant la transformation du celluloïd brut en objets manufacturés par suite de l'emploi de températures trop élevées. On verra plus loin que nos présomptions ont été confirmées d'une façon complètement inattendue par l'essai de la nitrocellulose et du celluloïd brut provenant de diverses fabriques aussi bien que par celui de divers objets manufacturés, tels que peignes, épingles à cheveux, etc.

e) Inflammation. — On sait que le celluloïd s'enflamme facilement et brûle rapidement lorsqu'il est mis en contact avec une flamme ou un corps incandescent. Nous avons trouvé que les vitesses de combustion de bandes de même largeur et de même épaisseur de poudre sans fumée, de celluloïd et de papier sont entre elles dans le rapport 1 : 2 : 10. La différence existant entre la vitesse de combustion du celluloïd et celle des combustibles tels que le bois et le charbon ne provient nullement d'une différence existant entre les chaleurs de combustion. La chaleur fournie par la combustion complète du celluloïd dans un excès d'air en donnant du gaz carbonique, de l'eau et de l'azote est environ 3 900 à 4 600 calories. Elle n'est donc pas plus élevée que celle du lignite (4 000 calories) ou du bois de pin contenant son humidité naturelle (4 500 calories). Par contre, la quantité de chaleur dégagée par le celluloïd dans l'unité de temps est beaucoup plus considérable, sa vitesse de combustion étant cinq fois plus grande que celle des bois. Il faut encore remarquer que la vitesse de combustion du celluloïd croît très rapidement à mesure que s'élève la température du milieu dans lequel elle se produit. Par suite, la chaleur dégagée dans un temps donné et la température atteinte par la flamme croissent dans la même proportion.

5 grammes de celluloïd brûlant à l'air libre peuvent fondre un fil de plomb de 95 centièmes de millimètre de diamètre, mais non un fil de laiton de 5 dixièmes de millimètre. Si l'on met le feu à une boîte renfermant 1,5 kil. de débris de celluloïd, on peut fondre un fil de fer de 27 centièmes de millimètre. Par contre, un fil de platine d'un dixième de millimètre ne porte aucune trace de fusion. On peut conclure de là que la température régnant au centre du foyer où étaient placés les fibres a dépassé 1 500° sans atteindre 1 700°. Le dégagement de chaleur a donc été considérable, étant donné que la combustion du celluloïd n'a duré que quelques secondes, et il a dépassé de beaucoup celui qui aurait fourni un feu ordinaire de bois ou de liquide.

On a souvent parlé de la possibilité d'explosion du celluloïd enflammé, surtout lorsque l'incendie porte sur une grande masse. Les essais que nous avons fait dans ce sens n'ont pu porter que sur de faibles quantités de matière. Des déchets de celluloïd en masse pesant 1,1 à 3 kilogrammes ont été enfermés dans une boîte en carton ou en bois et enflammés sur une pile de bois. Ils ont brûlé avec une grande flamme très vive mais sans donner lieu à des détonations. Le même essai a été répété dans une marmite de Papin fermée ; la pression des gaz dégagés a entraîné le couvercle, mais la marmite elle-même, qui était en fer, n'a pas été endommagée et il n'y a pas eu d'explosion.

Nous pouvons, par contre, corroborer l'indication suivant laquelle le celluloïd peut brûler d'une façon explosive lorsqu'il est soumis à une très haute pression (3 000 atmosphères). Un échantillon de celluloïd pesant 6 grammes a été enflammé dans une bombe de 15 centimètres de capacité (densité : de charge $\Delta = 0{,}4$) ; il s'est décomposé soudainement et la pression atteinte a été de 2 970 atmosphères. Une pareille pression ne peut se produire que lorsque le processus de décomposition devient explosif.

Dans les conditions de la pratique, une pression aussi élevée ne peut jamais exister, même lorsque le celluloïd est conservé dans de solides caisses doublées de tôle. Nous n'avons pu réussir à faire exploser le celluloïd dans les conditions pratiquement possibles, ce qui permet de supposer que les explosions observées parfois au cours des incendies ne sont pas dues à la combustion immédiate du celluloïd lui-même, mais à la combustion de ses produits de décomposition mélangés avec l'air. En conséquence, nous avons d'abord cherché à déterminer la quantité et la nature des gaz ou vapeurs qui se dégagent pendant la combustion ou la décomposition du celluloïd. Ensuite, nous nous sommes efforcés d'établir si ces produits de décomposition sont susceptibles de former avec l'air des mélanges détonants.

Nous devons dire ici quelques mots sur les meilleurs moyens à employer pour combattre les incendies de celluloïd. Jusqu'ici, on a toujours recommandé l'eau et le sable humide. Ces moyens paraissent, en effet, les plus convenables. A notre avis, il s'agit avant tout d'enlever rapidement de la chaleur au foyer d'incendie. Sous ce rapport, l'eau est préférable à tous les autres moyens. Il faut remarquer qu'en outre la vapeur d'eau formée présente l'avantage de gêner l'accès de l'air et, par suite, la formation de mélanges gazeux explosibles. Les grenades contenant des sels ou des dissolutions salines ayant pour but de recouvrir le celluloïd enflammé d'une couche le préservant du contact de l'air sont, ici, inefficaces.

3. *Examen des conditions dans lesquelles le celluloïd peut donner lieu à des explosions.*

Au cours du travail du celluloïd, il peut se former des poussières qui sont inflammables par une forte étincelle électrique, contrairement à la façon dont se comporte la matière compacte. Si cette poussière est mélangée avec de l'air, la combustion prend le caractère d'une explosion. Comme suite à ces essais, nous nous sommes demandés si le celluloïd conservé en magasin et à l'abri de la formation de poussières peut être amené à exploser et dans quelles conditions.

La combustion directe du celluloïd ne nous a pas permis d'observer d'explosion mais il en est autrement lorsque ses produits de décomposition sont mélangés avec l'air, puis enflammés.

Le produit de décomposition des substances qui renferment de la nitrocellulose, comme le celluloïd, sont variables suivant les conditions dans lesquelles la décomposition s'est produite. Les essais analogues effectués avec les poudres à la nitrocellulose ont appris que la pression sous laquelle la décomposition s'effectue possède une influence marquée. Les produits obtenus sont d'autant plus simples, considérés au point de vue chimique, que la pression est plus élevée. Pour réaliser la décomposition du celluloïd d'une façon aussi simple que possible, nous avons tenu compte de cette observation et nous avons d'abord étudié les produits qui prennent naissance lorsque la combustion du celluloïd s'effectue dans un récipient clos en fer.

Différentes sortes de celluloïd ont été introduites dans une bombe (1 gramme à chaque fois pour une capacité de 15 centimètres cubes $\Delta = 0{,}067$), puis après avoir fait le vide et mis le feu au moyen d'un fil incandescent, on a analysé le mélange gazeux. On a trouvé que la composition de ce mélange ne variait pas beaucoup.

Constituants	Celluloïd		
	N° 2	N° 3	N° 6
Gaz carbonique	14,4	14,0	20,9
Oxyde de carbone	47,1	46,0	41,0
Méthane	14,2	17,1	17,6
Hydrogène	19,8	17,9	13,4
Azote	4,5	5,0	7,1

Il faut remarquer la haute teneur de ce mélange en gaz inflammables (oxyde de carbone, méthane, hydrogène) ainsi que la présence d'une grande quantité d'oxyde de carbone très toxique.

On a fait une nouvelle expérience avec 1 gramme de celluloïd renfermé dans une bombe en fer de 15 centimètres cubes de capacité, puis après avoir fait le vide, on a provoqué l'inflammation au moyen d'un fil rougi par le courant électrique. Tous les produits de la combustion, sauf l'eau, ont été recueillis

et analysés. Ils occupaient un volume de 585 centimètres cubes (à 0° et 760 millimètres de pression) et possédaient la composition suivante :

Gaz carbonique	16,8 % (en volume)
Oxyde de carbone	45,7 » »
Méthane	19,4 » »
Hydrogène	10,5 » »
Azote	9,6 » »

Ce mélange n'est pas inflammable par lui-même, mais il le devient dès qu'on lui ajoute de l'air. Si l'on mélange 1 litre de ce mélange avec 1,7 lit. d'air et que l'on fasse passer une étincelle électrique, il se produit une explosion. On peut augmenter considérablement la proportion d'air ajoutée sans que la force explosive du mélange gazeux diminue lorsqu'il est mis en contact avec une flamme ou une étincelle. La faculté d'exploser ne disparaît que lorsqu'on a ajouté 8,1 lit. d'air pour 1 litre de mélange gazeux. Au point de vue de leur pouvoir explosif, les produits de décomposition du celluloïd se comportent exactement comme les vapeurs d'alcool, d'éther, de benzine, etc. Mais les limites dans lesquelles les mélanges des gaz du celluloïd et d'air sont explosifs sont beaucoup plus étendues que pour ces vapeurs, ce qui augmente beaucoup le danger d'explosion. Voici quelques chiffres à ce sujet [1] :

Nature du gaz	Limites entre lesquelles le mélange reste explosif (Proportion de gaz en centièmes)	Nature du gaz	Limites entre lesquelles le mélange reste explosif (Proportion de gaz en centièmes)
Oxyde de carbone	16,6-74,8	Alcool	4,0-13,6
Hydrogène	9,5-66,3	Ether	2,9-7,5
Gaz du celluloïd	9,0-40,0	Essence de pétrole	2,5-4,8
Méthane	6,2-12,7		

On observe des faits analogues lorsque le celluloïd est brûlé dans la même bombe en fer sans que l'air ait été préalablement extrait. La composition des produits résultant de la décomposition du celluloïd dépend, dans ce cas, encore beaucoup plus de la pression qui se manifeste pendant la combustion que de la quantité d'air existant dans la bombe.

La pression peut atteindre facilement 100 kilogrammes par centimètre carré. Une pareille pression est capable de briser tous les récipients ordinaires et l'on peut admettre qu'elle ne peut jamais se produire dans les emballages servant à conserver ou expédier le celluloïd, car ceux-ci cèdent bien avant que la pression n'atteigne ce chiffre. Dans ces circonstances, il est aussi nécessaire d'étudier la décomposition du celluloïd sous une faible pression pouvant s'abaisser jusqu'à la pression atmosphérique.

Si l'on brûle du celluloïd sous une cloche de verre, c'est-à-dire en présence d'une quantité d'air limitée et sous pression ordinaire, on constate que les produits formés contiennent des vapeurs nitreuses et de l'acide cyanhydrique en plus des gaz énumérés ci-dessus [2]. Etant donnée la grande toxicité de ces gaz et, en particulier, de l'acide cyanhydrique, nous nous sommes efforcés de déterminer leur quantité. Divers échantillons de celluloïd nous ont fourni par kilogramme un volume variant entre 3,6 lit. et 4,9 lit. d'acide cyanhydrique ; cette quantité est petite par rapport aux quantités considérables de vapeurs nitreuses et d'oxyde de carbone formées en même temps et également toxiques. La composition du celluloïd permet de prévoir que les gaz formés peuvent contenir jusqu'à un tiers de vapeurs nitreuses. En brûlant le celluloïd dans un espace clos, nous avons trouvé effectivement jusqu'à 24 % d'oxydes d'azote ; mais cette proportion varie énormément suivant les conditions dans lesquelles la combustion s'effectue. Dans plusieurs expériences effectuées avec une densité de charge relativement faible ($\Delta = 0{,}067$) certains échantillons ont fourni de l'oxyde azotique dans la bombe elle-même, en raison de la combustion incomplète du celluloïd.

Constituants	Celluloïd [3]		Constituants	Celluloïd [3]	
	9	10		9	10
Gaz carbonique	25,8	24,8	Hydrogène	2,3	?
Oxyde de carbone	38,4	37,3	Oxyde azotique	**23,7**	**18,8**
Méthane	5,2	?	Azote	4,6	?

Les conditions dans lesquelles le celluloïd se décompose dans un incendie ne peuvent être reproduites exactement en petit. On peut admettre cependant que les deux facteurs qui déterminent la nature des produits de décomposition : pression et accès de l'air, sont intermédiaires entre les limites choisis pour l'exécution de nos essais. La pression qui peut exister dans des récipients hermétiquement clos est sû-

(1) Eitner. — *J. Gasbel. u. Wasserversorg*, XLV (**1902**).
(2) On trouvera des indications sur la proportion d'acide cyanhydrique contenue dans les gaz fournis par l'explosion du celluloïd dans l'ouvrage de Guttmann, *Explosivstoffe*, **1895**, p. 383.
(3) Le dosage de l'acide cyanhydrique n'a pas été effectué dans ces expériences en raison de la faible quantité de gaz obtenue.

rement comprise entre 1 et 100 atmosphères. La quantité d'air présente doit être souvent relativement plus faible que celle qui existait dans la cloche, surtout pour le celluloïd emballé dans des caisses aussi petites que possible, et plus grande que celle qui se trouve dans la bombe. On peut conclure de cela que les produits gazeux qui se dégagent pendant les incendies de celluloïd sont toujours toxiques et généralement explosibles en raison de l'accès d'air inévitable. On est donc autorisé à admettre que les explosions constatées au cours des incendies de ce genre sont bien dues aux produits gazeux provenant de la décomposition du celluloïd, lesquels ont acquis la propriété de devenir explosifs en se mélangeant avec l'air et en venant au contact de matières enflammées.

Etant donné que les gaz dégagés pendant la combustion du celluloïd ne deviennent inflammables et explosibles qu'au contact de l'air, on peut en conclure que les incendies de ce genre doivent être combattus en cherchant à exclure tout accès d'air. En réalité, on ne réussit ainsi qu'à diminuer le danger d'explosion sans gêner l'incendie lui-même car la décomposition du celluloïd peut continuer à se produire en l'absence d'air, aux dépens de la nitrocellulose qu'il contient. Le but à poursuivre est donc de refroidir suffisamment la masse en combustion elle-même, de façon qu'elle ne puisse continuer à brûler. La difficulté est considérablement accrue par la haute température que possède la flamme du celluloïd en combustion.

4. *Essai sur la résistance à la chaleur du celluloïd brut et manufacturé.*

La faible résistance de certaines qualités du celluloïd à des températures légèrement supérieures à 100° ne fait plus aucun doute. Les essais effectués au laboratoire du ministère des Finances autrichien (1) ont montré que la décomposition du celluloïd, pouvant aller jusqu'à la carbonisation totale, se produit déjà à une température très inférieure à 100°. Si l'on place un petit fragment de celluloïd dans un tube de verre ouvert dans lequel on fait circuler de la vapeur d'eau à 100°, il commence d'abord par se ramollir, puis il se dégage de grandes quantités de gaz et il reste finalement une masse spongieuse carbonisée. Il ne se produit pas d'inflammation dans ces conditions. Mais si le celluloïd est enveloppé dans du papier avant d'être introduit dans le tube, le dégagement de chaleur à l'intérieur de l'enveloppe est assez grand pour que le papier commence à se carboniser et il suffit alors de faire pénétrer un courant d'air un peu fort pour que l'inflammation se produise. Sous l'influence de la chaleur émanant d'un appareil de chauffage à la vapeur, le celluloïd, enveloppé dans du papier, peut non seulement se décomposer mais aussi s'enflammer et provoquer un incendie s'il est placé dans un courant d'air produit par une fenêtre ouverte, par exemple.

Norman (2) a répété la même expérience avec le même succès. Un fragment de peigne en celluloïd a été complètement enveloppé dans un flocon de laine renfermant en outre la boule d'un thermomètre sensible. Immédiatement à côté, on a placé un second thermomètre, et le tout a été placé à proximité d'un four chauffé, en s'arrangeant de manière que le four ne puisse projeter d'étincelles. Au moment où la combustion soudaine du celluloïd s'est produite, le thermomètre, placé à l'air libre, marquait 40° et celui qui était enveloppé dans la laine, 100°. Il y a donc eu concentration de la chaleur rayonnée par le four dans la balle de laine, si bien que la température s'est élevée à 100°, et même vraisemblablement au-dessus.

Il n'est plus possible d'établir jusqu'à quel point la qualité du celluloïd examiné a influencé le résultat de ces expériences. Mais il est facile d'admettre qu'un celluloïd peu stable ne supporte pas un chauffage dans des conditions déterminées auquel résisterait un produit bien fabriqué. On ne doit donc pas s'étonner que les différents expérimentateurs soient parvenus à des conclusions différentes en ce qui concerne l'attitude du celluloïd à température élevée. C'est ainsi que les essais entrepris, il y a quelques années, par l'administration allemande des postes, ont fourni, d'après Kehler (3), des résultats complètement différents. Ces essais consistaient à envelopper des objets en celluloïd dans un sac en carton et à les soumettre à une chaleur suffisante pour que le carton noircisse. Le celluloïd, renfermé dans le carton, est resté intact dans ces conditions. L'apparition des premiers articles en celluloïd a amené le gouvernement anglais à faire faire des essais analogues. Des étoffes légères, facilement inflammables, portant des boutons en celluloïd, ont été placées devant une cheminée ouverte ; le celluloïd est resté inaltéré, tandis que l'étoffe était brûlée. La meilleure preuve que le danger d'inflammation du celluloïd est faible, c'est qu'on l'emploie pour la fabrication d'objets exposés à être mis au contact d'une flamme : pipes, porte-cigarettes, boîtes d'allumettes, etc.

Nous avons déjà fait remarquer l'analogie qui existe entre la poudre gélatinée et le celluloïd au point de vue de leur décomposition par la chaleur. On a souvent observé la décomposition progressive de la poudre sans fumée instable, surtout dans les premiers temps, lorsque les conditions à observer pour obtenir de la nitrocellulose stable et pour la gélatiner dans de bonnes conditions n'étaient pas suffisamment connues. Il semble que l'industrie du celluloïd doive passer par les mêmes phases que celle que la poudre sans fumée a subies.

Nous avons examiné une partie des échantillons de celluloïd que nous possédons, au point de vue de leur résistance à la chaleur, en utilisant la méthode qui fournit de bons résultats pour les poudres à la nitrocellulose. Les essais ont montré l'existence des différences caractéristiques que l'on ne peut attribuer à une diversité de composition chimique ou de structure physique. Ces différences ne peuvent

(1) *Zelluloïd-Industrie*, **1904**, p. 4.

(2) Normann. — *Chem Ztg.*, XXIX, p. 203 (**1905**) ; voir aussi le même journal, même année, p. 85, 94, 127, 144, 165, 187, 188.

(3) Kehler. — *Chem. Ztg.*, XXIX, p. 165 (**1905**).

s'expliquer que par l'inégalité de résistance à la chaleur de la nitrocellulose ayant servi à la fabrication des différents échantillons de celluloïd. Les résultats fournis par ces essais nous ont permis de reconnaître trois groupes nettement distincts.

Le premier groupe comprend les celluloïds qui se carbonisent au bout de quelques minutes de chauffage.

Le second groupe comprend les celluloïds qui peuvent être chauffés, pendant des jours entiers, sans se carboniser, mais qui subissent une perte de poids élevée. Nous avons constaté que seules les nitrocelluloses gélatinées instables présentent une perte de poids aussi élevée.

Dans le troisième groupe se rangent les échantillons de celluloïd qui supportent un chauffage prolongé sans se carboniser et sans subir de perte de poids anormale.

Une étude attentive permet de subdiviser le troisième groupe en deux portions. Les échantillons qui font partie de la première (sous-groupe 3 *b*) se comportent d'une façon particulièrement satisfaisante.

La courbe représentant la marche de la décomposition est régulière et ne s'élève que lentement ; c'est précisément cette courbe qui caractérise la poudre gélatinée présentant une bonne stabilité. On ne risque guère de se tromper en disant que le celluloïd de ce genre est irréprochable au point de vue de sa résistance à l'influence décomposante d'une température plus élevée.

La seconde portion des celluloïds du troisième groupe (sous-groupe 3 *a*) ne se comporte pas d'une manière tout à fait aussi satisfaisante. La vitesse avec laquelle la décomposition progresse sous l'influence d'un chauffage prolongé ne reste pas uniforme comme dans le cas précédent. A partir d'un certain point, elle éprouve une augmentation.

On constate des différences absolument semblables dans l'attitude des poudres sans fumée. Une sorte de poudre possédant le mode de décomposition décrit en dernier lieu, possède la particularité de supporter, sans changement appréciable, une température normale pendant un temps très long. Si elle est exposée à une température plus élevée, comme cela est inévitable sous les tropiques par exemple, elle ne tarde pas à présenter les symptômes d'une décomposition spontanée. Il est douteux que le celluloïd se comporte de même dans des conditions analogues. La forte proportion de camphre qu'il contient et qui manque presque complètement dans la poudre et l'importance de ce corps comme stabilisateur de la nitrocellulose permettent de conclure que les celluloïds appartenant à la seconde partie du troisième groupe possèdent encore une stabilité suffisante contre les conséquences d'un chauffage exceptionnellement élevé.

Les résultats acquis jusqu'à maintenant permettent de faire un choix entre plusieurs sortes de celluloïds sans caractères distinctifs extérieurs bien que d'inégales résistances à la chaleur et, par suite, d'inégales qualités.

Nous avons vu que l'expression de celluloïd ne désigne pas un produit déterminé et défini, mais des substances qui peuvent se comporter d'une façon totalement différente vis-à-vis de certains agents et en particulier de la chaleur. Il est, par suite, nécessaire de posséder une méthode permettant de reconnaître rapidement si un échantillon de celluloïd est de bonne ou de mauvaise qualité, l'expression de qualité se rapportant à sa plus ou moins grande tendance à se modifier sous l'action d'un échauffement passager au point de mettre en danger ce qui l'entoure.

La méthode que nous employons consiste à déterminer la température à laquelle le celluloïd s'enflamme brusquement. Cette méthode est employée depuis longtemps, avec le plus grand succès dans l'industrie des poudres. La preuve qu'elle n'est pas arbitraire, c'est qu'elle nous a permis de grouper les échantillons de celluloïd d'une façon correspondant presque exactement à la classification trouvée par le chauffage prolongé à température constante. Cette méthode est décrite à la fin du présent travail.

Les celluloïds appartenant aux deux premiers groupes s'enflamment entre 120° et 150°, tandis que ceux qui font partie du 3ᵉ groupe ne s'enflamment qu'entre 170° et 180°.

Pour reconnaître la signification des différences constatées dans la résistance à la chaleur au point de vue de la conservation du celluloïd dans les conditions de la pratique, nous avons effectué une troisième série d'expériences en faisant intervenir simultanément l'action de la chaleur rayonnante. Il faut remarquer que la chaleur rayonnée par les appareils d'éclairage, les fours, etc., peut elle-même exercer une action inégale suivant qu'elle rencontre des corps de couleur claire ou foncée.

Nous avons placé une lampe à incandescence de 35 bougies, au centre d'une cloche de verre renversée et couverte, puis nous avons disposé circulairement tout autour de la lampe, et à une distance de plusieurs centimètres, des petits morceaux de celluloïd pesant quelques centigrammes chacun et posés sur un tissu foncé. Les choses étant ainsi disposées, on observe, pendant une heure, les phénomènes qui se manifestent ; certains échantillons s'enflamment brusquement en laissant un résidu charbonneux, tandis que d'autres ne font que se gonfler. Il est bon de répéter le même essai avec plusieurs échantillons d'un même celluloïd, car il peut arriver qu'ils se comportent d'une façon très différente. Nous attribuons cette circonstance au mode de fabrication des objets épais en celluloïd, qui consiste à les former par agglomération de plusieurs plaques minces qui peuvent être plus ou moins résistantes à la chaleur.

Les différences d'attitude constatées au moyen de ces essais sont très notables et correspondent en général à celles que nous avions déjà constatées par les deux autres méthodes. Certains échantillons se décomposent au bout de 3 à 7 minutes d'exposition à la chaleur rayonnée, en laissant un résidu de charbon très spongieux ; nous n'avons jamais observé de flamme. Un échantillon de celluloïd provenant d'un incendie survenu à Berlin (Greipwalderstrasse) et qui avait vraisemblablement souffert de la chaleur, s'est décomposé au bout de 20 minutes. Les autres échantillons ont supporté l'épreuve pendant 1 heure, et même davantage, sans se décomposer.

Les échantillons de celluloïd brut provenant des fabriques (plaques, baguettes, feuilles, etc.) sont, en général, assez stables, tandis que les objets manufacturés achetés dans le commerce de détail (pei-

gnes, épingles, etc.) possèdent souvent une stabilité insuffisante. De tous les objets que nous avons examinés, ce sont les peignes qui ont montré la plus grande sensibilité à la chaleur. Cette observation concorde avec les nombreux exemples de décomposition spontanée de peignes enfoncés dans les cheveux.

Un peigne en deux nuances destinées à imiter l'écaille, possédait une particularité curiense : les parties claires étaient stables, tandis que les parties foncées se décomposaient facilement. Cet objet était vraisemblablement fabriqué avec des matières premières d'origines différentes ou avec des déchets de celluloïd.

Nous avons exposé simultanément à l'action d'une lampe électrique, dans les conditions indiquées plus haut, les matières suivantes connues pour leur grande inflammabilité :

Celluloïd commercial reconnu pour être instable,
Coton poudre,
Poudre sans fumée,
Poudre noire,
Composition formant le bouton des allumettes suédoises.

Nous avons constaté que le celluloïd est la seule de ces substances qui se décompose dans ces conditions. Toutes les autres matières, et en particulier un échantillon de celluloïd stable pris dans le commerce, ont supporté cette épreuve sans modification sensible.

La méthode de chauffage jusqu'à déflagration paraît fournir des indications suffisantes pour apprécier la stabilité du celluloïd et des objets manufacturés à la chaleur. Nous pensons que cette méthode peut être recommandée pour le contrôle de la stabilité des échantillons de celluloïd, car elle est facile à appliquer et suffisamment exacte. Autant que nos expériences permettent de porter un jugement, nous croyons qu'il est parfaitement possible de distinguer par ce moyen un celluloïd suffisamment stable d'un autre instable, cette dernière dénomination désignant les produits qui sont en dessous de la limite correspondant à un celluloïd pouvant être conservé sans danger dans les conditions de la pratique. La température minimum de déflagration des produits présentant encore une stabilité suffisante semble devoir être fixée à 160°. Cependant, pour fixer ce point avec certitude, il serait nécessaire de disposer d'un nombre d'échantillons plus grand que celui que nous avons eu à notre disposition.

III. — Conclusions.

Le celluloïd de bonne qualité est une substance relativement très insensible aux causes d'altération. Il est difficile à enflammer autrement que par le contact d'une flamme. Le choc, le frottement, l'étincelle électrique et le chauffage à 100° ne peuvent ni l'enflammer, ni le faire exploser. Par contre, les craintes d'accidents sont justifiées dans le cas du celluloïd défectueux. Les produits de ce genre peuvent déjà se décomposer lorsqu'ils sont conservés dans de mauvaises conditions dans un local chauffé, ou au voisinage d'une source de chaleur. Les qualités inférieures de celluloïd de ce genre sont reconnaissables à leur point de déflagration relativement peu élevé.

La combustion du celluloïd enflammé s'effectue sans explosion. Mais il est à considérer que :

1° La poussière de celluloïd qui se produit au cours du travail de ce produit peut donner lieu à une explosion lorsqu'elle est enflammée ;

2° Le mélange gazeux qui se forme lorsque le celluloïd brûle ou qu'il déflagre peut fournir avec l'air un mélange explosif.

Les gaz qui se forment lorsque le celluloïd se décompose ou brûle en présence d'une quantité d'air insuffisante sont toxiques en raison de leur teneur en oxyde azotique, oxyde de carbone et aussi en acide cyanhydrique. On ne doit pas perdre de vue cette circonstance lorsqu'on combat un incendie de celluloïd.

La partie expérimentale du présent travail a été faite avec la collaboration des Drs Brunswig et Thieme.

Appendice.

L'appareil employé pour les essais de chauffage prolongé du celluloïd est un thermostat dont l'espace annulaire est rempli d'huile à machine. On peut aussi employer un liquide à point d'ébullition constant, tel que l'eau ou la glycérine. L'appareil est maintenu à température fixe, au moyen d'un brûleur à gaz muni d'un thermo-régulateur. Cette température peut être contrôlée à tout instant par la lecture d'un thermomètre traversant le couvercle de l'appareil et pénétrant dans son intérieur. Ce couvercle est également à double paroi et rempli d'huile. Un support horizontal tournant, disposé dans l'intérieur de l'appareil, porte les échantillons de celluloïd en expérience et un petit thermomètre. Ce support tourne à raison de 20 à 25 tours par minute, au moyen d'une poulie et d'une commande mécanique ; ce mouvement produit un échange d'air rapide dans l'intérieur de l'appareil ; l'air s'échappe par une cheminée traversant le couvercle. Un regard vitré, ménagé sur la paroi du thermostat, permet d'introduire facilement les échantillons de celluloïd et d'observer la rotation du support et sa températurs. Le celluloïd à examiner, découpé en fragments de grosseur convenable, est chauffé à 110° pendant 75 heures, sans interruption, dans cet appareil. On détermine ensuite la perte de poids qu'il subit ultérieurement en le pesant toutes les 8 heures.

Voici quelques résultats obtenus dans ces conditions :

Durée du chauffage (en heures)	Pertes de poids en °/₀ du poids primitif									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
72	8,00	8,00	9,6	11,0	14,4	11,0	9,0	13,2	37,6	43,6
87	8,60	8,60	10,0	11,6	14,8	11,6	10,8	15,8	38,8	44,4
88	8,60	9,00	10,2	11,8	15,0	12,2	13,6	18,2	39,6	44,8
96	8,80	9,20	10,4	12,0	15,2	13,2	16,0	20,0	40,6	45,0
104	9,00	9,40	10,8	12,4	15,4	14,4	18,0	21,0	41,4	45,6
112	9,00	9,48	11,0	12,6	15,6	15,6	19,6	22,0	42,4	46,2
120	9,20	9,80	11,2	—	16,0	16,8	20,8	22,8	43,0	46,6
	Groupe 3 *a*					Groupe 3 *b*			Groupe 2	

Essai du celluloïd par déflagration. — On introduit 1 décigramme de celluloïd en petits morceaux dans un tube à essais en verre épais, que l'on bouche légèrement. Ce tube est placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 100° exactement, en ayant soin de régulariser la température de l'huile au moyen d'un agitateur. On chauffe lentement et régulièrement, de façon que la température s'élève de 5° par minute. On continue ainsi jusqu'à ce que le celluloïd déflagre, et on note la température atteinte à ce moment.

Points de déflagration des échantillons de celluloïds examinés :

1ᵉʳ et 2ᵉ groupes : 124°, 125°, **130°**, 133°, 135°, 139°, **143°**, 144°, **147°**, **148°**, 153°.

3ᵉ groupe : **160°**, 167°, **168°**, 169°, 172°, 173°, **174°**, **175°**, **176°**, 178°, 181°.

Les températures indiquées en chiffres gras ont été observées sur des celluloïds bruts en plaques, en baguettes, etc. Les autres indications se rapportent à des objets manufacturés, tels que peignes, jouets, etc.

Sur la stabilité du celluloïd et sur les dangers d'incendie présentés par les objets en celluloïd

Polémique entre **MM. A. Voigt**, **J. Bronn** et **K. Voigt**.

Nous lisons dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, p. 1720 :

« Le ministère de l'intérieur de l'Autriche, ému par les nombreux incendies qui ont éclaté dans l'industrie du celluloïd, a prescrit une enquête sur les dangers présentés par cette substance et sur les moyens propres à les éviter. On a reconnu depuis longtemps que le celluloïd peut s'enflammer spontanément ou se décomposer lorsqu'il est exposé à une source de chaleur extérieure. On est également d'accord pour reconnaître le danger présenté par l'accumulation des poussières de celluloïd dans les ateliers où il est travaillé. On a nié que l'emploi d'une cellulose trop fortement nitrée puisse augmenter le danger ; on n'est pas non plus fondé à croire que la diminution de la teneur en camphre qui se produit au cours d'une longue conservation des objets en celluloïd soit de nature à augmenter les dangers d'incendie.

Le celluloïd massif est extrêmement insensible au choc ; il n'est pas décomposé par forte compression même à chaud ; il est aussi très résistant aux frottements qui peuvent se produire pendant le transport. Il est facile dans les grands ateliers bien organisés de prendre des mesures écartant les dans gers qui peuvent résulter de l'accumulation des poussières et des débris de celluloïd. Dans les petitateliers, ces inconvénients sont plus difficiles à éviter. A l'avenir, les ateliers attenant à des logements ne devront pas renfermer plus de 500 kilogrammes de celluloïd ; cette quantité est abaissée à 50 kilogrammes pour les ouvriers travaillant chez eux. Pour des quantités plus grandes, on devra créer des magasins de dépôt particuliers ».

Au sujet des indications qui précèdent Voigt [1] fait remarquer qu'il y aurait lieu avant tout de s'assurer si, lors de la préparation du coton-collodion nécessaire, le lavage et la purification s'effectuent partout avec les soins voulus.

La nitrocellulose destinée à entrer dans la fabrication du celluloïd doit être au moins aussi bien désacidulée et stabilisée que celle qui sert de coton-poudre. En effet, lors de son travail ultérieur elle est soumise à des traitements beaucoup plus énergiques, puisqu'elle est exposée pendant des heures entières à la température de 70 à 80° et qu'elle est fortement comprimée. Il n'est pas douteux que la cellulose insuffisamment lavée supporte mal ces traitements ; par suite, la stabilité des produits obtenus est plus faible. Il est très vraisemblable que les nombreux incendies qui se produisent dans les fabriques de celluloïd puissent s'expliquer de cette façon. Ce grave inconvénient ne peut être évité que si les manufactures d'objets en celluloïd exigent à l'avenir qu'on leur garantisse la stabilité du celluloïd qu'elles achètent.

***

M. J. Bronn écrit à son tour dans le même journal, **1905**, p. 1976 :

La question du danger d'incendie présenté par les articles en celluloïd a été agitée dans plusieurs

---

(1) A. Voigt. — *Zeitsc. ang. Chem.*, **1905**, 1800.

journaux techniques dans ces derniers temps. A ce sujet, nous croyons bon de relater brièvement les expériences effectuées par M. Fr. Gervais, directeur du laboratoire du Ministère des Finances à Saint-Pétersbourg.

Ces expériences ont été entreprises sur la demande de l'administration des postes, car au cours de l'année 1903, il est arrivé que deux wagons chargés de paquets postaux ont pris feu. Dans les deux cas, on a pu établir que le feu avait pris naissance au contact d'objets en celluloïd.

D'après M. Gervais (*Gorny Journal*, juillet **1905**, p. 133) l'action de la chaleur sur le celluloïd est différente suivant que la température est inférieure ou supérieure à 90°.

Lorsque l'on commence à chauffer le celluloïd, il ne subit d'autres modifications dans sa composition qu'une vaporisation de camphre ; vers 65°, il commence à devenir plastique. Si le chauffage à cette température est prolongé, les différents fragments ramollis s'agglomèrent et perdent leur plasticité.

Lorsque la température est supérieure à 90° (bain-marie) la décomposition spontanée se manifeste mais sans être explosive. Elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur ; un thermomètre plongé dans la masse marque peu à peu quelques degrés de plus que la température à laquelle la masse est chauffée et il se dégage de l'oxyde azotique rouge brun. Quelques secondes plus tard les vapeurs de camphre et d'oxyde azotique se dégagent violemment, le thermomètre monte à 170-190° et il reste un résidu analogue à du coke qui conserve la forme générale de l'objet primitif.

La rapidité de la décomposition dépend de la température à laquelle le celluloïd a été porté. Lorsque cette température est de 90°, le violent dégagement de gaz n'a lieu qu'au bout de 85 à 110 minutes, tandis que si la température atteint 100°, il survient déjà au bout de 25 à 40 minutes.

Le dégagement de chaleur qui accompagne la décomposition spontanée est très considérable ; il est suffisant pour charbonner fortement le papier qui enveloppe les objets en celluloïd. Cependant, on n'a jamais observé l'inflammation de ce papier.

La température d'inflammation du celluloïd est beaucoup plus élevée que sa température de décomposition. Il en résulte que la chaleur mise en liberté par la décomposition d'une petite quantité de matière est insuffisante pour porter la masse à la température d'inflammation. Du reste, la température d'inflammation des objets en celluloïd est très variable suivant leur origine ; voici quelques chiffres à ce sujet :

Peigne de la Société Oyonax	425°
Balle d'enfant	457°
Aiguille à cheveux	440°
Etui à cigares	355°
Pyroxyline	130°

En général, le celluloïd blanc imitant l'ivoire par son aspect s'enflamme plus difficilement que les autres qualités et laisse un résidu de cendres plus important.

Les essais qui précèdent ont été effectués avec des quantités s'élevant jusqu'à 7 grammes, les uns à l'étuve, les autres dans un tube à réactif enfoncé dans la vapeur d'eau bouillante à 100°. Ponr déterminer les températures d'inflammation, on s'est servi d'un bain d'antimoine fondu.

D'après ces observations, il ne semble pas impossible que lorsqu'une quantité un peu grande de celluloïd est mise en contact permanent avec un corps chauffé à 100° (conduite de vapeur par exemple), la chaleur mise en liberté par la décomposition spontanée devienne assez grande pour provoquer un incendie. Pour s'en convaincre, on a fait encore l'expérience suivante : dans la cavité cylindrique présentée par un serpentin métallique parcouru par un courant de vapeur, on a placé un paquet de douze peignes en celluloïd enveloppé de papier. La vapeur circulant dans le serpentin était maintenue à 100° Au bout de 70 minutes, au moment ou un thermomètre plongé dans le paquet de celluloïd indiquait une température de 80°, il se manifesta un brusque dégagement de gaz. Le thermomètre fut projeté au plafond et le laboratoire fut rempli de gaz provenant de la décomposition, à un point tel qu'il dut être abandonné.

Au bout de 5 minutes environ, lorsqu'on put y pénétrer de nouveau, la masse restant dans l'intérieur du serpentin brûlait sans flammes ; dès que l'on chercha à la retirer, elle s'enflamma ; cependant, les flammes ne provenaient pas du résidu laissé par le celluloïd mais du papier qui l'enveloppait primitivement.

Sur la demande du gouvernement autrichien qui s'intéressait également à ces essais, ils furent continués mais sans fournir de résultats différents.

M. Gervais formule ainsi les conclusions de ces recherches :

1° La décomposition spontanée des objets en celluloïd survient lorsqu'ils sont mis en contact avec une source de chaleur de 100° (conduite de vapeur, par exemple).

2° Cette décomposition spontanée est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur, sans qu'il y ait cependant inflammation spontanée.

3° Ce dégagement de chaleur suffit cependant pour faire brûler sans flamme le papier d'emballage et le plus faible courant d'air suffit alors pour allumer un incendie.

4° Les objets en celluloïd ne s'enflamment que lorsqu'ils sont mis en contact avec un autre objet en combustion. Dans ce cas, il faut encore que le corps emflammé dégage beaucoup de chaleur ; une faible source de chaleur (bout d'allumette incandescent, fil métallique ou agitateur portés au rouge est insuffisant pour provoquer l'inflammation du celluloïd.

Ces recherches auront vraisemblablement pour conséquence de faire exiger, de la part de l'adminis-

tration des postes, que les objets en celluloïd à destination ou en provenance de la Russie soient enfermés dans une boîte solide en bois ou en métal.

***

Voici la réponse de M. K. Voigt (1) à l'opinion émise par M. A. Voigt :

Dans un récent article, A. Voigt discute la question des dangers du celluloïd en faisant allusion à la soi-disant inflammation spontanée de ce corps. Il exprime l'opinion que la tendance à l'inflammation que présente parfois ce corps est attribuable à un lavage (2) incomplet de la nitrocellulose employée pour sa fabrication. Il est à remarquer que cette opinion n'est nullement en accord avec les faits expérimentalement établis jusqu'à ce jour. La controverse parue sur ce sujet depuis le commencement de cette année (3) n'est probablement pas venue à la connaissance de Voigt. Pour éviter que l'opinion ne soit faussée par ces idées erronées, je dois revenir ici sur cette question.

Les essais de Normanns (4) montrent que l'inflammation en apparence spontanée du celluloïd est due à ce que celui-ci a été exposé au rayonnement d'une source de chaleur et à ce que cette chaleur s'est emmagasinée dans la substance au point de l'amener à la température de décomposition (140°). Ce fait se produit lorsque l'objet est enveloppé, ne serait-ce que partiellement, avec un corps mauvais conducteur de la chaleur, condition qui est réalisée pour un peigne enfoncé dans les cheveux.

En l'absence d'une enveloppe mauvaise conductrice, le celluloïd sans défaut peut être exposé à un rayonnement de chaleur intense sans que la décomposition rapide se manifeste. Il en est exactement de même du celluloïd qui est déjà en état de décomposition lente, facilement reconnaissable extérieurement ; cette décomposition lente est vraisemblablement due à un lavage insuffisant de la nitrocellulose, mais ce celluloïd ne présente aucune tendance à s'enflammer, même lorsqu'on le conserve pendant plusieurs années.

Il arrive cependant que le celluloïd se décompose sans qu'il ait été exposé à un rayonnement intense ni qu'il ait été enveloppé de corps mauvais conducteurs de la chaleur. Dans ces cas, une faible température suffit pour amener la déeomposition qui est même parfois suivie d'une inflammation. Dans le courant de cette année, une grande fabrique de celluloïd a observé deux incendies survenus dans les étuves dans ces conditions.

Lorsque le celluloïd est placé dans ces étuves, on apporte les plus grands soins à ce que la température ne dépasse pas 40° et l'on évite tout rayonnement de chaleur extérieure. Le celluloïd est placé sur des étoffes minces en coton ou suspendu à des fils. L'explication de Normanns n'est pas plausible dans ce cas ; il ne reste plus qu'à admettre que l'inflammation est provoquée par des étincelles électriques. Cette explication est précisément celle qui a été donnée pour donner la raison de l'inflammation spontanée et mystérieuse de la benz ne et du sulfure de carbone. Je dois cependant faire observer que je ne puis apporter la preuve expérimentale de l'exactitude de cette hypothèse.

Dans ce dernier cas d'inflammation, on ne saurait dire que la décomposition est favorisée par l'acide encore contenu dans la nitrocellulose, puisqu'il s'agit toujours de celluloïd tout récemment fabriqué. Je n'ai jamais observé la décomposition lente signalée plus haut que sur des échantillons conservés pendant des années. Il est très douteux qu'elle se manifeste avec les produits actuels, car on ajoute à ceux-ci certaines substances pour neutraliser l'action des traces d'acides résiduelles.

Il paraît donc superflu d'opérer un lavage parfait de la nitrocellulose, comme on le fait pour le coton-poudre et comme le propose A. Voigt. Ce lavage ne pourrait d'ailleurs s'effectuer pour des raisons économiques dans le cas du coton-collodion. Les fabriques de celluloïd qui sont très bien outillées ont tout intérêt à obtenir un produit aussi stable que possible ; il est impossible et par suite inutile d'obtenir une garantie absolue en ce qui concerne la stabilité du produit.

En terminant, je dois remarquer qu'une grande partie des incendies qui ont éclaté dans les fabriques et les magasins de celluloïd, et qui ont ému l'opinion publique, sont tout simplement dus à l'incroyable négligence des ouvriers, ainsi que le constatent les rapports publiés à ce sujet.

***

A ceci M. A. Voigt riposte (5) :

La réfutation opposée par Karl Voigt à ma récente communication sur la question du celluloïd ne peut me faire modifier mon opinion.

La controverse parue au début de cette année dans la *Chemiker Zeitung*, sur l'inflammation spontanée du celluloïd, m'est parfaitement connue ; on y signale une série d'inflammations spontanées qui ne sont pas suffisamment expliquées.

Il est hors de doute que diverses circonstances défavorables doivent se trouver réunies pour amener la décomposition spontanée du celluloïd. Il est également bien établi que les produits qui n'ont pas été suffisamment lavés et débarrassés d'acide possèdent seuls la tendance à se décomposer spontané-

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1905, p. 2002).

(2) Sous la dénomination d'inflammation, on doit comprendre dans ce qui suit la décomposition rapide avec formation de fumée. L'inflammation proprement dite (avec apparition de flammes) est plus que douteuse pour tous les techniciens en l'absence d'une flamme ou d'une étincelle.

(3) *Chem. Ztg.*, XXIX, p. 85, 94, 127, 144, 164, 187 (1905).

(4) *Chem. Ztg.*, XXIX, p. 203 (1905).

(5) *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1906, p. 237).

ment. Par l'emploi de coton collodion rendu bien stable, toutes les actions mystérieuses électriques ou autres restent inefficaces. Est-il nécessaire à ce sujet de rappeler que l'emploi de la pile hollandaise a seul rendu possible la fabrication industrielle du coton poudre? Le défibrage de la matière, sa division en fragments de quelques dixièmes de millimètre sont indispensables pour permettre l'élimination complète des acides et des produits d'oxydation solubles et instables. Cette condition est primordiale pour l'obtention d'un produit exempt d'acide et stable; ce n'est que depuis qu'elle est remplie que les décompositions spontanées et les explosions de coton poudre ont cessé.

On ne saurait émettre la prétention que la nitrocellulose soluble se comporte autrement sous ce rapport que la nitrocellulose insoluble. Je ne saurai donc comprendre pourquoi d'après K. Voigt l'élimination complète de l'acide est superflue dans le cas de la nitrocellulose soluble. D'ailleurs, tous les techniciens savent bien que la neutralisation de l'excès d'acide ne conduit pas au but cherché.

Il est vrai que la forte quantité de camphre qui entre dans la composition du celluloïd diminue notablement sa tendance à se décomposer spontanément et à exploser. Ce n'est que par cette raison que l'on peut s'expliquer qu'il ne soit pas survenu d'accidents plus graves au cours de la fabrication du celluloïd. Grâce au camphre, la masse devient insensible au choc et au frottement, elle cesse d'être une substance explosive mais elle reste toujours facilement « inflammable ». Son point d'inflammation est d'autant plus bas que la nitrocellulose employée est plus impure ; ce fait est, à l'exclusion de tout autre, la raison de toutes les décompositions spontanées. Ce qui n'empêche pas qu'il existe d'autres circonstances que le fabricant est impuissant à empêcher et qui peuvent amener la décomposition et l'inflammation du celluloïd. J'ai eu à examiner deux échantillons de coton-collodion de première qualité qui rougissaient encore le papier de tournesol et qui donnaient, au bout de deux minutes, la réaction des vapeurs nitreuses avec l'iodure de zinc. Il est vraiment surprenant que des produits pareils ne donnent pas plus souvent lieu à de graves accidents.

Je ne comprends nullement les raisons pour lesquelles les appareils employés dans les fabriques de celluloïd ne permettent pas un lavage approfondi du coton nitré. Je prétends que cette opération peut s'effectuer aussi bien et aussi facilement que dans les fabriques de coton poudre.

Le seul point sur lequel je sois d'accord avec K. Voigt, c'est lorsqu'il dit qu'il est dans le propre intérêt des fabricants de celluloïd de laver aussi bien que possible le coton-collodion. Le coton mal lavé présente l'inconvénient d'être facilement décomposable et, en outre, de devenir d'une couleur sale et de former des bulles dans la masse du celluloïd.

Ces résultats ne peuvent être atteints que par un contrôle analytique très exact du travail industriel et les exigences relatives à la stabilité doivent être aussi grandes que pour le coton poudre fabriqué pour servir d'explosif.

*
* *

Nous terminerons en citant cette dernière réponse de M. K. Voigt (1) :

Contrairement à la plupart des expérimentateurs qui se sont donné pour problème de rechercher la cause des phénomènes de décomposition du celluloïd (destruction de la coloration, perte de l'élasticité et parfois aussi de la transparence), j'ai également recherché si l'acide restant dans le coton nitré n'exerce pas une action accélératrice sur l'inflammabilité ou la décomposition spontanée. Le résultat de ces essais a été brièvement relaté dans un travail antérieur (2) ; la sensibilité du celluloïd de qualité inférieure n'est guère plus grande que celle du celluloïd de bonne qualité.

La publication des essais de Gervais (voyez articles précédents) m'a fourni l'occasion de reprendre ces recherches en me servant d'un bain-marie bouillant comme source de chaleur. Ces nouveaux essais ont également démontré que le celluloïd fabriqué avec de la nitrocellulose mal lavée n'est nullement plus facile à décomposer que le celluloïd de bonne qualité. Le celluloïd contenant des couleurs minérales basiques (oxyde de zinc) résiste très bien à l'action décomposante de la chaleur. Les échantillons de cette nature étaient inaltérés au bout de 8 heures, tandis que le celluloïd transparent a atteint le point de décomposition en moins d'une heure. Le celluloïd qui se conserve intact pendant des années entières se décompose au moins aussi rapidement que le celluloïd devenu extrêmement cassant et de couleur trouble. Un échantillon de ce dernier ne s'est pas décomposé, même après plusieurs heures de chauffage ; il s'est seulement rempli de bulles dans sa masse.

De ce dernier exemple on peut conclure que dans certaines circonstances le commencement de décomposition déjà subi par la nitrocellulose peut avoir pour effet de diminuer l'instabilité du celluloïd. Sans poser cette conclusion en principe, on peut dire qu'il n'existe jusqu'ici aucun fait permettant de conclure que la facilité de décomposition ou d'inflammation du celluloïd est augmentée lorsque la nitrocellulose employée pour sa fabrication a été moins bien lavée.

---

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie* (**1906**, p. 287.)
(2) *Chem. Ztg* , XXIX, p. 188 (**1905**).

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Dosage colorimétrique du thiophène.

Par **M. T. Schwalbe.**

(*Chemiker Zeitung*, XXIX, p. 895.)

Denigès (1) a indiqué deux méthodes pour doser le tiophène dans le benzol. Dans la première méthode, on chauffe, dans un flacon à pression, le benzol à examiner avec des solutions de sulfate mercurique, ce qui donne naissance à une combinaison double complexe de thiophène et de sulfate mercurique, dont le poids permet d'évaluer le thiophène en présence. D'après la seconde méthode, on traite le benzol par l'alcool méthylique exempt d'acétone et par une solution de sulfate mercurique, on filtre et on titre le liquide filtré par le cyanure de potassium et le nitrate d'argent.

En contrôlant les deux méthodes, j'obtenais régulièrement un précipité, même avec des benzols exempts de thiophène.

De même que Dénigès, Dimroth (2) a recours à des combinaisons de mercure pour isoler le thiophène. Cet auteur chauffe, au réfrigérant ascendant et en agitant fortement, le benzol à examiner avec une certaine quantité d'acétate mercurique. La séparation du thiophène est quantitative, mais, en même temps, il y a, comme je l'ai montré ailleurs (3), entraînement mécanique de sel de mercure, bien que les benzols exempts de thiophène ne donnent naissance à aucun précipité, avec le réactif de Dimroth.

Dans le but de trouver une méthode rapide, fournissant des résultats suffisamment exacts pour les besoins industriels, j'ai essayé d'appliquer au dosage colorimétrique du thiophène la réaction qualitative si sensible à l'acide isatine-sulfurique. On peut fort bien reconnaître 0,05-0,5 % de thiophène, et c'est entre ces valeurs qu'oscille la teneur en thiophène des benzols au commerce et des benzols purs (4).

Pour opérer un dosage, il est nécessaire d'avoir une série de solutions types qu'on prépare au moyen de benzol exempt de thiophène et de thiophène absolument pur (Kahlbaum). Il suffit d'avoir des solutions à 0,5 ; 0,25, 0,1 ; 0,075 ; 0,05 ; 0,025 et 0,01 %. On prépare, en outre, une dissolution de 0,5 gr. d'isatine dans 1 000 grammes d'acide sulfurique concentré pur, dissolution qui se conserve très bien pendant plusieurs mois.

On introduit deux portions de 25 centimètres cubes d'acide isatine-sulfurique dans deux ballons jaugés de 100 centimètres cubes, on ajoute dans les deux ballons 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 1 centimètre cube de solution type dans l'un, 1 centimètre cube de benzol à examiner dans le second. On bouche les ballons, on agite fortement, pendant 5 minutes, on laisse déposer et on examine la coloration qui a pris naissance.

Celle-ci varie au vert olive au vert bleuâtre, pour peu que la teneur en thiophène ne soit pas inférieure à 0,05 %. Il faut attendre d'autant plus avant l'apparition de la coloration et celle-ci est d'autant plus verdâtre qu'il y a moins de thiophène en présence. Lorsqu'il s'agit d'essayer un benzol du commerce, on commence avec la solution type à 0,5 % et on descend graduellement.

Dans ces cas, c'est la solution type qui donne presque toujours une coloration plus saturée, ce qui fait que l'échantillon examiné renferme moins de thiophène.

Dans le cas de benzols purs, on peut commencer avec la solution type à 0,25, voir même avec celle à 1 %. Comme il a été dit déjà, la limite inférieure pour l'application de la méthode colorimétrique est à 0,5 % de thiophène. Il y a lieu de mentionner qu'en opérant de la manière décrite, c'est-à-dire dans un ballon bouché, une teneur en thiophène de 0,0259 ne donne plus une coloration verte, mais simplement une décoloration plus ou moins profonde de la solution jaune du réactif à l'isatine. Mais lorsqu'on opère dans une petite capsule en porcelaine, comme on le fait pour la recherche qualitative, on obtient des colorations vertes, devenant rapidement bleues. Lorsqu'on a recours aux solutions types à 0,025-0,01 %, on peut faire la comparaison des teintes dans des petites capsules en porcelaine, lorsqu'on ajoute à chaque portion de 5 centimètres cubes de solution d'isatine à 0,05 %, 1 centimètre cube de benzol type et 1 centimètre cube de benzol à examiner. Bauer (5) a conclu de la non apparition de la teinte bleue, avec l'acide sulfurique absolument pur, qu'il est nécessaire d'introduire un agent oxydant pour provoquer la formation d'indophénine, car il a immédiatement obtenu la coloration bleue, en employant l'acide sulfurique brut (ferrugineux). Mais, comme l'ont prouvé Liebermann et Pleus (6), d'une part, et Storch (7), d'autre part, fait que je suis à même de confirmer, on obtient toujours des colorations bleues en opérant dans des capsules, bien que, il est vrai, il faille souvent attendre une heure environ. Un essai consistant à traiter un benzol bouilli, privé d'oxygène, avec le réactif à l'acide isatine-sulfurique dans une atmosphère d'oxyde de carbone, donnait le même résultat, soit la production d'une coloration verte, devenant graduellement bleue. La contradiction entre le résultat de la réaction dans le ballon fermé et dans la capsule suppose nécessairement l'intervention de l'oxygène de l'air. Mais, d'un autre côté, il faut appuyer sur le fait qu'avec des teneurs en thiophène supérieures à 0,025 % la coloration verte devenant bleue très lentement il est vrai, se manifeste toujours aussi dans le ballon bouché. En considérant l'oxygène comme un agent catalyseur

(1) *Bul. Soc. Chim.* **1894** [3], XXVII, 1064 ; **1895**, XXVIII, 348 ; **1896**, XXIX, 1170.
(2) *D. Chem. Ges. Ber.*, **1899**, XXXII, 758. — (3) *Zeitschr f. Farben-u-Textil-Industrie*, **1905**, IV, 113.
(4) Frank. — *Chem. Ind.*, **1901**, XXIV, 237, 262. — (5) *D. Chem. Ges. Ber.*, **1904**, XXXVII, 1244, 3028.
(6) *D. Chem. Ges.*, **1904**, XXXVII, 2461. — (7) *Ibid.*, **1904**, XXXVII, 1961.

indispensable, on doit se demander pourquoi il ne doit pas être présent, lorsqu'on a affaire à des concentrations un peu fortes ; on devrait admettre, au contraire, qu'il faut, dans ces cas, beaucoup plus d'oxygène pour provoquer les nuances plus foncées. On pourrait peut-être trouver une explication de cette contradiction dans le fait que ce n'est pas l'indophénine qui provoque la coloration bleue, mais le produit d'oxydation qui l'accompagne toujours. Ce n'est, en effet, que dans ces derniers temps qu'on a préparé de l'indophénine pure au laboratoire de Liebermann.

Sur le dosage de la glycérine dans les lessives de savonnerie

Par **M. K. Braun.**

(*Chemiker Zeitung*, XXIX, p. 763.)

Le dosage de la glycérine, par les méthodes actuellement connues, dans les graisses, les huiles, les savons, les lessives, le vin, la bière, la glycérine constitue une opération assez compliquée et bien longue.

La méthode la plus employée, celle de Benedikt et Zsigmondy, repose sur la transformation de la glycérine en acide oxalique par le permanganate en solution fortement alcaline : $C^3H^8O^3 + 5\,O = C^2H^2O^4 + CO^2 + 2H^2O$. L'acide oxalique est précipité par le chlorure de calcium à l'état d'oxalate de calcium et celui-ci, dissous, est titrée à l'aide d'une solution de permanganate de force connue. La solution d'oxalate de calcium contient également du sulfate de calcium provenant de l'oxydation, à l'état d'acide sulfurique, de l'acide sulfureux. La méthode officielle (1) pour doser la glycérine dans le vin et la bière consiste à évaporer en présence de chaux et à éliminer ainsi les acides libres, les sucres, etc., après quoi, on dissout la glycérine dans l'alcool éthéré et on la pèse, après avoir déplacé le dissolvant. D'après Schmidt, cette méthode laisse beaucoup à désirer, au point de vue de l'exactitude des résultats obtenus.

A. Partheil (2) a remplacé cette méthode de dosage par un procédé consistant à isoler la glycérine par distillations répétées à une température de 118°. Le distillat obtenu est traité par la méthode de Benedikt et Zsigmondy. A. Trillat (3) détermine la glycérine dans le vin, en évaporant à sec 50 centimètres cubes, en présence de noir animal et de chaux vive et en soumettant le résidu à l'action extractive de l'éther acétique. On chasse ce dernier et on dessèche et pèse la glycérine qui reste. O. Heller (4) a décrit un procédé et un appareil spécial pour le dosage de la glycérine. Comme dans le procédé de Partheil, on isole la glycérine par distillation (5), mais se contente de l'évacuer par différence, attendu qu'on pèse l'eau, les sels et la matière organique qui restent comme résidu dans la cornue ou le ballon. Mais pour travailler par ce procédé, il faut disposer d'une pompe aspirante au moins, ce qui n'est pas toujours le cas dans les laboratoires des usines. La Dynamit-Aktien-Gesellschaft de Hambourg a recours à un procédé similaire.

Rappelons également ici la méthode à l'acétone de Benedikt et Cantor, méthode qui repose sur la propriété des alcools de se combiner aux acides pour former des éthers. On chauffe doucement, pendant environ une heure et demie et au réfrigérant à reflux, une quantité de glycérine exactement pesée avec de l'acétate de sodium fondu et de l'anhydride acétique. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$3\,CH^3COOH + C^3H^5\,(OH)^3 = (CH^3COO)^3C^3H^5 + 3\,H^2O$$

On neutralise rigoureusement la triacétine formée et on la saponifie de nouveau par la soude caustique, on titre en retour l'excès par l'acide chlorhydrique normal et on évalue le nombre de centimètres cubes de lessive de soude consommés. 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique normal correspond à 0,03067 gr. de glycérine. Cette méthode ne peut être appliquée que lorsque la teneur en glycérine est de 65 % au moins. Lorsqu'on a affaire à une quantité de glycérine moindre, lorsque, en d'autres termes, les solutions glycérineuses sont plus étendues, on n'obtient pas avec l'anhydride acétique une acétylisation complète. Il faut, dans ce cas, concentrer dans le vide les glycérines faibles ou les lessives de savonnerie.

On m'a communiqué encore plusieurs procédés de dosage de la glycérine, procédés surtout employés, paraît-il, en France, en Angleterre et en Amérique. Un de ces procédés rappelle le procédé de Schulze-Trommsdorff pour le dosage des matières organiques dans l'eau et suppose l'absence de sucre et d'autres substances qui pourraient exercer une action réductrice sur le permanganate. Pour appliquer ce procédé, on dilue une quantité exactement pesée de substance à analyser, soit environ 1 gramme de lessive de savonnerie, avec 50 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir cette solution, pendant 5 minutes, avec 50 centimètres cubes de permanganate déci-normal. On ajoute alors un excès d'acide sulfurique et une quantité d'acide oxalique correspondant au permanganate employé. Ceci fait, on fait couler dans le liquide la solution de permanganate jusqu'à teinte rose persistante. 1 centimètre cube de permanganate déci-normal correspond à 0,0046 gr. de glycérine. La méthode serait simple et exacte, n'était la présence d'autres corps organiques qui agissent sur le permanganate. Il serait intéressant de voir, si le distillat obtenu par le procédé de A. Partheil ne se prêterait pas au dosage par le perman-

---

(1) *Zentralblatt fur das deutsche Reich.*, **1896**, p. 197.
(2) Schmidt. — *Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie*, 4e édit., vol. III, p. 232.
(3) *Compt. rend.*, **1902**, CXXXV, 903.
(4) *Seifen-Industrie-Kalender*, **1904**, p. 83.
(5) La distillation dans le vide est également recommandée par H. v. Törring. — *Zeitsch, angew. Chem.*, **1889**, 236.

ganate. La glycérine pure donnera des résultats satisfaisants, avec les lessives de savonnerie la méthode ne peut être employée directement (1).

Un autre procédé employé par Laborde (2) à la station agricole de Bordeaux repose sur la transformation, par l'acide sulfurique, de la glycérine en carbone et pesée de ce dernier. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$C^3H^8O^3 + H^2SO^4 = C^3 + SO^2 + 5\,H^2O.$$

Dans le cas de dosage de la glycérine dans les savons, on dissout ceux-ci dans l'eau et on précipite les acides gras par le sulfate de zinc. On filtre, lave le résidu à l'eau, ajoute au filtrat encore quelques gouttes d'acide sulfurique et évapore au bain de sable. Lorsqu'il n'y a plus que 30 centimètres cubes de liquide, on ajoute 5 ou 6 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on bouche le récipient avec un bouchon en caoutchouc. Dans celui-ci, on fixe une baguette longue de 50 centimètres environ et terminée en pointe. On continue à chauffer à 150° environ. A cette température, la glycérine est entièrement carbonisée et le thermomètre monte alors à 200°.

Après une demi-heure environ, on laisse refroidir, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on chauffe à nouveau.

On reprend ensuite le résidu par l'eau, on le jette sur un filtre taré, on lave bien à l'eau et on dessèche. On peut aussi percer le filtre, recevoir le carbone dans un creuset en platine taré, imbiber d'ammoniaque, évaporer et dessécher jusqu'à poids constant. 1 partie de carbone = 2.555 p. de glycérine.

Voici maintenant une méthode physique pour le dosage de la glycérine. Elle repose sur le principe suivant. Un mélange de glycérine et d'acide phénique cristallisé pur se dissout complètement dans l'eau, avant l'apparition d'un trouble. La quantité d'eau nécessaire est dans un rapport déterminé avec le degré de concentration de la glycérine à examiner. On procède de la manière suivante : On introduit 10 grammes de lessive de savonnerie et 6 grammes d'acide phénique fondu dans un ballon de 100 centimètres cubes. A l'aide d'une burette, on fait couler dans le mélange une solution d'acide phénique à 5 °/0 exactement, jusqu'à ce que le liquide soit complètement trouble. Pour une glycérine pure, il est nécessaire d'employer 28,15 c. c. d'acide phénique à 5 °/0. Au moyen d'essais comparatifs, on a déterminé que 1 °/0 de glycérine correspond à 0,39 c. c. de solution titrée. Dans le cas d'une lessive de force inconnue, on calcule la teneur en unités °/0 à l'aide de l'équation :

$$28,15 - Q = n.\ 0,39$$

$$n = \frac{28,15 - Q}{0,39}$$

équation dans laquelle Q représente le nombre de centimètres cubes employés, n la différence entre le degré de la lessive examinée et celui de la glycérine à 100 °/0. La quantité en unités °/0 cherchée est de 100-n.

C'est une méthode purement titrimétrique que celle qui est basée sur l'emploi du bichromate de potassium (3) destiné à oxyder la glycérine. Cette méthode a été étudiée en détail dans notre laboratoire et je n'hésite pas à la recommander. En solution fortement sulfurique, le bichromate de potassium agit sur la glycérine d'après l'équation suivante :

$$7\,K^2Cr^2O^7 + 3\,C^3H^8O^3 + 28\,H^2SO^4 = 7\,K^2SO^4 + 7\,Cr^2\,(SO^4)^3 + 9\,CO^2 + 40\,H^2O.$$

Au contraire de l'oxydation par le permanganate dans laquelle il se forme de l'acide oxalique et partiellement de l'oxyde de carbone, il y a donc ici transformation complète de la glycérine en oxyde de carbone. Le bichromate de potassium est réduit à l'état de sulfate chromique vert. L'excès de bichromate est titré en retour par l'hyposulfite de sodium (4).

L'équation ci-dessus montre que 680 parties de bichromate de potassium correspondent à 92 parties de glycérine, ou bien 1 gramme de glycérine correspond à 75,14 gr. de bichromate. Il a été fait usage d'une solution de 68,60 gr. par litre, dont 1 centimètre cube correspondait donc à 0,092 gr. de glycérine. La solution d'hyposulfite de sodium qui correspond à cette solution de bichromate, renferme environ 330 grammes de sel. Pour diminuer un peu les erreurs de titrage, la solution d'hyposulfite a été ajustée de telle manière que 10 centimètres cubes de solution de bichromate correspondaient à 20 centimètres cubes de solution d'hyposulfite. Le dosage suppose l'absence complète de chlorures, attendu que l'acide chlorhydrique mis en liberté par l'addition d'acide sulfurique donne naissance sous l'action du bichromate, à du chlore qui fausse les résultats.

Il faut également éviter la présence d'autres corps organiques, ainsi que celle de l'acide nitrique et des nitrates. Le mode opératoire est le suivant. Dans un gobelet, on prépare de l'oxyde d'argent, par l'action de la soude caustique sur le nitrate d'argent. Le précipité produit se dépose rapidement, on le lave par décantation, à plusieurs reprises, pour le débarrasser du nitrate de sodium. On transvase l'oxyde d'argent dans une éprouvette graduée à bouchon et on y ajoute 25 centimètres cubes de lessive de savonnerie à examiner, préalablement filtrée.

Les chlorures que cette dernière renferme sont précipités à l'état de chlorure l'argent insoluble. Il est important d'opérer en présence d'une quantité suffisante d'oxyde d'argent, de manière à précipiter tous les chlorures en présence. On ajoute ensuite trois gouttes d'acétate de plomb, pour précipiter les

(1) G. Mancuso-Lima et G. Scarlata. — *Staz. sperim. agrar. ital*, **1896**, XXVIII, 236.
(2) *Zeitschr. analyt. Chem.*. **1899**, XXXVIII, 37.
(3) F. Bordas et S. de Raczkowski (*Compt. rend.*, **1890**, CXXIII, 1071) titrent directement au bichromate, après addition d'acide sulfurique, jusqu'à coloration verte, et cela d'après le procédé à l'alcool de Nicloux (*Zeitschr. offentl. Chem.*, **1897**, III, 97).
(4) D'après Legler et Hehner, le titrage en retour se fait à l'aide d'alun ferro-ammoniacal.

impuretés organiques. Au moyen d'acide sulfurique, on élimine le plomb. Pour précipiter, s'il y a lieu, d'autres acides organiques à l'état de sels insolubles, on ajoute du carbonate de calcium finement pulvérisé en quantité telle qu'il n'y ait plus d'effervescence, et finalement on ajoute encore une pincée de charbon animal. On porte à un volume déterminé et on laisse bien déposer. A 5 centimètres cubes de liquide, diluée avec 50 centimètres cubes d'eau, on ajoute exactement, dans un gobelet, 10 centimètres cubes de solution de bichromate décrite plus haut et on traite, en agitant, par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

On place le gobelet, pendant une heure environ, sur un bain-marie bouillant. Si la teinte jaune disparaissait au bout d'un quart d'heure déjà, on devrait ajouter une nouvelle portion de solution bichromatée. Après environ une heure de chauffe, on laisse refroidir et on neutralise l'acide sulfurique par la soude caustique. Pour redissoudre le précipité d'hydrate chromique, on ajoute prudemment et goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué, ensuite une solution d'iodure de potassium et encore 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

L'iode mis en liberté est titré par l'hyposulfite de sodium, en présence d'empois d'amidon comme indicateur. La quantité de bichromate réduit permet de calculer la teneur en glycérine. Il faut évidemment tenir compte du poids spécifique de la lessive analysée.

Mes essais permettent non seulement d'évaluer de cette manière l'excès de bichromate, mais également de doser titrimétriquement la quantité d'acide carbonique mis en liberté. Pour le faire, il convient de procéder de la manière suivante. Dans un ballon à fond rond, de un litre environ de capacité, on dilue un peu 1 centimètre cube de lessive filtrée, on ajoute un excès de solution bichromatée et ensuite 10 centimètres cubes d'acide sulfurique. Lorsque la lessive contient des carbonates, on décompose ces derniers au préalable par l'acide sulfurique dilué et on chasse l'acide carbonique par la chaleur. On relie le ballon à un réfrigérant Liebig, dont l'extrémité recourbée, plonge dans un récipient contenant 100 centimètres cubes de potasse normale, absolument exempte d'acide carbonique. On commence par distiller à petit feu Après une demi-heure environ, on interrompt la distillation et on précipite l'acide carbonique qui a passé, par une solution chaude de chlorure de baryum. On recueille le carbonate de baryum précipité et on le lave jusqu'à ce qu'il ne contienne plus la moindre trace d'alcali libre. On jette le filtre et son contenu dans un gobelet et on dissout dans une quantité mesurée d'acide chlorhydrique deci-normal. L'excès de ce dernier est titré en retour, en présence de phénolphtaléine, par la potasse déci-normale. 1 centimètre cube HCl N/10 = 0,0022 gr. CO^2 et 1 gramme de glycérine = 1,434 gr. CO^2.

On prendra, pour 1 centimètre cube de lessive à examiner, environ 5 grammes de bichromate de potassium et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique. Pour dissoudre le carbonate de baryum précipité, il suffit d'employer 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique déci-normal. Les résultats obtenus par ce procédé concordent très bien avec ceux fournis par les autres procédés.

Sur le dosage de la glycérine dans les lessives de savonnerie

Par **M. H. Strauss.**

(*Chemiker Zeitung.*, vol. XXIX, p. 1099.)

Dans l'article précédent, Braun passe en revue les différentes méthodes imaginées pour doser la glycérine dans les lessives de savonnerie et il recommande vivement le procédé titrimétrique au bichromate, procédé qu'il a légèrement modifié, car il ne titre pas en retour l'excès de bichromate mais détermine titrimétriquement l'acide carbonique produit par oxydation de la glycérine. Cet auteur semble ignorer une méthode de dosage de la glycérine dans les lessives de savonnerie, méthode également basée sur l'oxydation de la glycérine par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique et beaucoup plus simple que la modification décrite par lui. De plus, les résultats sont plus exacts, parce qu'ils sont obtenus par voie gravimétrique.

Voici en quoi consiste cette méthode. La prise d'essai varie suivant la proportion de glycérine en présence.

C'est ainsi qu'on prélèvera 3-4 grammes de glycérine brute, 10-15 grammes de lessive évaporée, 20-30 grammes de lessive diluée. On introduit la prise d'essai dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes et, lorsque la lessive à examiner renferme des chlorures, en quantité un peu prononcée, on ajoute, en agitant, environ 1 gramme d'oxyde d'argent en suspension dans l'eau. On laisse déposer, et on précipite alors le savon, les carbonates, etc. par une quantité suffisante d'acétate de plomb, après quoi on parfait le volume et on filtre. Le dosage de la glycérine s'opère sur 10 centimètres cubes de liquide filtré, soit sur 1/10 de la prise d'essai, et on procède à l'oxydation de la glycérine de la manière suivante.

Dans un ballon à fond rond de 250 centimètres cubes environ de capacité, on introduit 5-6 grammes de bichromate de potassium très finement pulvérisé. Ce ballon est muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous, dont l'un est destiné à un entonnoir à robinet, tandis que le second reçoit la branche recourbée du tube d'un réfrigérant Liebig, légèrement ascendant.

Par l'entonnoir à robinet, on fait couler dans le ballon 10 centimètres cubes de filtrat dont il a été question plus haut, 20 centimètres cubes d'eau et, peu à peu, 20 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 partie H^2SO^4 + 2 parties H^2O). On relie alors l'entonnoir à robinet à un flacon laveur de Drechsel rempli de potasse caustique, et le réfrigérant à une série de tubes à chlorure de calcium et à un appareil à potasse taré. A l'aide d'un aspirateur, on fait passer lentement un courant d'air à travers l'appareil et on chauffe peu à peu le contenu du ballon, de telle manière qu'il commence à bouillir au bout

de 20 minutes à peu près et on continue à faire bouillir encore une vingtaine de minutes environ. La vapeur d'eau se condense dans le réfrigérant ascendant et retombe dans le ballon, tandis que l'acide carbonique produit est absorbé dans l'appareil à potasse taré, après s'être desséché dans les tubes à chlorure de calcium. Il ne reste plus qu'à déterminer l'augmentation en poids de l'appareil à potasse, augmentation qui, multipliée par 0,6976, représente la glycérine contenue dans la dixième partie de la lessive de savonnerie analysée.

Sur l'essai de Gutzeit pour la recherche de l'arsenic

Par MM. J.-A. Goode et F.-M Perkin.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXV, p. 507.)

Occupés, il y a quelques mois, à étudier les méthodes électrolytiques et autres préconisées pour l'analyse de l'arsenic, nous avons entrepris une longue série d'essais, pour voir s'il n'y aurait pas moyen de rendre le procédé de Gutzeit rigoureusement quantitatif, pour voir s'il ne serait pas possible de préparer des types tout à fait stables, ou tout au moins aussi stables que les miroirs dont on se sert dans la méthode de Marsh-Berzélius.

Le principal reproche qu'on adresse au procédé de Gutzeit est précisément la difficulté — on pourrait même dire l'impossibilité — de préparer des types qui soient stables. Récemment, T. F. Harvey (1) a recommandé des types peints, en prenant comme modèles des taches produites avec des quantités connues d'arsenic, afin d'avoir ainsi une échelle de types. Nous n'avons point entendu si cette proposition a été adoptée par d'autres auteurs, et quant à nous-mêmes, nous n'avons pas essayé ce procédé. *A priori*, il semble que rien ne s'oppose à ce procédé, si ce n'est la difficulté de reproduire les premières taches, et il serait intéressant de savoir si une firme quelconque serait disposée de lancer dans le commerce une série de ces taches types. Ce n'est qu'alors qu'on pourrait soumettre, de différents côtés, le procédé à une étude critique et de se prononcer sur sa valeur en connaissance de cause.

Avant d'essayer d'obtenir des types stables, nous avons contrôlé les différentes méthodes de production de l'hydrogène au moyen de zinc et d'autres métaux, dans le but de rechercher quelle est la méthode la plus sensible. Tout d'abord, nos efforts tendaient à obtenir des produits exempts d'arsenic, ou tout au moins des produits faciles à débarrasser d'arsenic qu'ils pouvaient renfermer, de manière à pouvoir faire aisément un essai à blanc. Nous avons essayé, en premier lieu, le magnésium, métal qui, préparé électrolytiquement en partant de son chlorure fondu, doit être exempt d'arsenic, supposition que nos essais ont confirmée. Mais le magnésium est un métal sur lequel les acides agissent très énergiquement, de sorte qu'il est quelque peu difficile de tenir la réaction dans certaines limites. Même avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique normal, le dégagement gazeux est excessivement violent, et on ne peut le modérer un peu qu'en plongeant le générateur à gaz dans l'eau froide. Ces faits ne plaident donc pas en faveur de l'emploi du magnésium dans des solutions acides. Nous avons pensé alors à avoir recours à des sels ammoniacaux, dont les solutions agissent facilement sur le magnésium, suivant l'équation

$$Mg + 2\,AzH^4 = Mg + 2\,AzH^3 + H^2.$$

Le magnésium agit sur tous les sels ammoniacaux, mais c'est avec le chlorure qu'on obtient les meilleurs résultats, tout au moins en ce qui concerne la sensibilité du procédé. Mais, même avec les sels ammoniacaux, il faut opérer avec précaution, la réaction peut devenir très tumultueuse, chose qu'on peut éviter en plongeant l'appareil dans l'eau froide, une fois un courant d'hydrogène régulier et continu obtenu.

Dans nos premiers essais, nous avons eu recours à un appareil de Schroetter pour l'anhydride carbonique, et nous avons obtenu d'excellents résultats.

Le tube laveur qui, dans les dosages d'anhydride carbonique, contient de l'acide sulfurique concentré, a été rempli, dans nos essais, d'une solution de chlorure cuivreux (acide ou ammoniacale) ou bien d'une solution d'acétate de plomb, pour retenir des traces d'hydrogène phosphoré en sulfuré.

Dans nos essais, environ 5 grammes de chlorure d'ammonium ont été introduits dans l'appareil, et ensuite environ 1-2 grammes de magnésium, à l'état de tournure, de fil ou de ruban, parce qu'avec la poudre de magnésium, la réaction est trop violente. Le bouchon latéral a été alors mis en place, et environ 10 centimètres cubes d'eau ont été versés sur le mélange.

L'appareil a été légèrement secoué et plongé dans une cuvette d'eau froide. Aussitôt un dégagement gazeux régulier obtenu — environ 1-2 bulles par seconde, — un morceau de papier à filtrer, préalablement imbibé d'une forte solution alcoolique de chlorure mercurique et desséché ensuite, a été fixé au-dessus du tube abducteur et maintenu en place à l'aide d'un anneau en caoutchouc, ou bien à l'aide d'un tube légèrement plus large que le tube abducteur.

Lorsqu'au bout d'une demi-heure, il n'y avait aucune réaction, on a ajouté la quantité voulue d'arsenic. En opérant de cette manière, il n'est pas difficile de déceler la présence de 0,002 milligr. d'acide arsénieux, et déjà 0,001 milligr. donne naissance à une tache manifeste.

L'appareil de Schrœtter présente un inconvénient, en ce sens qu'il est trop petit. Nous l'avons choisi parce qu'il se trouve dans tout laboratoire et que nous avons voulu éviter la construction d'un appareil nouveau. A l'heure actuelle cependant, nous nous servons d'un autre appareil, très facile à construire à l'aide de pièces qu'on trouve partout. Cet appareil consiste en une fiole conique en verre d'Iéna, de

(1) *Chemist and Druggist*, **1905**, 168.

250 centimètres cubes de capacité et muni d'un bouchon à deux trous. A travers l'un des trous, passe un entonnoir à robinet, le second est relié à un tube en **U** contenant une solution à 10 % de chlorure cuivreux acide. Le papier est maintenu au-dessus de ce tube en **U** au moyen d'un tube en verre un peu plus large que le tube en **U**. Le chlorure cuivreux est destiné à retenir l'hydrogène sulfuré ou un autre gaz qui, lorsqu'on emploie du magnésium, pourrait déterminer une tache sur le papier au chlorure mercurique. Tout d'abord, nous avons pensé que ce gaz est de l'acétylène (c'est pourquoi nous avons employé du chlorure cuivreux ammoniacal), provenant d'une trace de carbone que renferme le magnésium. Or, en introduisant dans l'appareil une petite quantité de carbure de calcium et en y versant de l'eau, nous avons constaté que le papier se recouvrait d'une tache. Pour voir si ce gaz était réellement de l'acétylène, on a préparé de l'acétylène pur par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétylure de cuivre, et il a été constaté que le gaz pur ainsi obtenu, était sans action sur le chlorure mercurique. Nous avons constaté, de plus, que la combinaison qui prend naissance lorsqu'on fait passer de l'acétylène pur à travers une solution de chlorure mercurique est blanche. En outre, il ne se produit pas de tache, lorsque ce gaz traverse une solution acide de chlorure cuivreux. Mais lorsqu'on n'emploie pas de chlorure cuivreux et que le dégagement gazeux devient trop tumultueux — ce qui arrive avec le magnésium et le chlorure d'ammonium — on obtient toujours une tache noire ou noir jaunâtre. Dans ces conditions, le gaz présente une odeur rappelant celle qu'on perçoit lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique dilué sur le fer.

Il convient de signaler ici que nous ne sommes pas parvenus à retenir complètement l'hydrogène phosphoré par le chlorure cuivreux. Or, Dowzard (1) dit que l'hydrogène phosphoré est complètement absorbé par le chlorure cuivreux, et il ajoute « s'il y a des phosphites ou des hypophosphites en présence, l'échantillon, avant d'être examiné, doit être traité au brome ». Celui-ci, en effet, oxyde les combinaisons en question à l'état de phosphates, qui ne seront pas réduits dans les conditions ordinaires. Lorsque la solution de chlorure cuivreux est concentrée, elle empêche, il est vrai, le passage de l'hydrogène phosphoré, mais elle arrête également l'hydrogène arsénié. Le fait que l'hydrogène phosphoré donne naissance à des combinaisons stables avec le chlorure stannique, le chlorure d'aluminium et le pentachlorure d'antimoine, nous a engagés à essayer d'arrêter le gaz dans des solutions de chlorure stannique dans l'acide chlorhydrique, mais le résultat obtenu était négatif. Le chlorure stannique liquide pur semble arrêter l'hydrogène phosphoré, mais son emploi présente de grandes difficultés.

Le chlorure d'aluminium anhydre ne se prête pas non plus à l'absorption de l'hydrogène phosphoré. Lorsque donc on a affaire à des combinaisons phosphorées facilement réductibles, tels que des phosphites et des hypophosphites, il n'y a qu'une seule voie à suivre, c'est d'oxyder la solution par une petite quantité de brome. Celui-ci oxyde également les arsénites à l'état d'arséniates, et, dans ce cas, la détermination de l'arsenic nécessitera environ 15 minutes de plus.

Lorsque le gaz est produit par le zinc et un acide, l'arséniate peut être réduit par le chlorure stanneux, comme le recommandent Hill et Collins (2).

Il convient de rappeler que la coloration jaune produite par l'hydrogène arsénié sur le papier au chlorure mercurique devient noire sous l'action de l'ammoniaque, de sorte que, lorsque la tache jaune est trop faible pour pouvoir être identifiée avec certitude, il suffit d'ajouter de l'ammoniaque pour produire une tache noire distincte.

C'est que le sel mercurique est réduit à l'état de sel mercureux, et suivant Lohmann (3), la combinaison jaune a la composition $As(HgCl)^3$, ce qui donne l'équation

$$AsH^3 + 3\,HgCl^2 = As(HgCl)^3 + 3\,HCl$$

Un moment, nous avons espéré pouvoir baser sur cette réaction un procédé de dosage de l'arsenic, mais nous avons dû l'abandonner, par suite de la difficulté de saisir les différences de teintes des taches noires. La tache noire est aussi fugace que la tache jaune ; le seul avantage qu'elle a sur cette dernière, est qu'elle permet de travailler à la lumière artificielle, ce qui n'est pas le cas pour la tache jaune.

Il a été dit déjà qu'il n'est guère difficile de déceler la présence de $\frac{1}{1000}$ milligramme d'acide arsénieux en employant du magnésium et du chlorure d'ammonium.

Des essais parallèles faits avec le zinc et l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique ont montré que ce procédé est quelque peu plus sensible que celui au magnésium et aux sels ammoniacaux, car il permet de déceler $\frac{1}{2000}$ milligramme d'acide arsénieux, avec le papier au bromure mercurique. Chapman et Law (4) ont trouvé que la sensibilité du procédé au zinc est considérablement augmentée par l'addition d'un sel pur de cadmium, de plomb ou d'étain. Dès lors, des essais ont été faits, pour voir si la sensibilité du procédé au magnésium ne pourrait être augmentée par l'addition de sels de cadmium. Dans un essai, par exemple, le mélange de magnésium et de chlorure d'ammonium ayant été additionné de chlorure de cadmium, nous n'avons pas obtenu de tache avec 0,002 milligr. d'acide arsénieux, mais la tache était bien marquée avec 0,005 milligr. Il a été déjà dit que nous pouvons déceler 0,001 milligr. avec du magnésium et du chlorure d'ammonium seuls.

Avec l'acide et le zinc, 1 centimètre cube d'une solution à 10 % de sulfate de cuivre diminue considérablement la sensibilité, la même quantité d'une solution de fer à 10 % a une action beaucoup moins prononcée, le nickel agit à peu près comme le cuivre et le cadmium n'augmente pas la sensibilité.

---

(1) *Chem. Soc.*, **1901**, 715. — (2) *Chem. and. Drug.*, septembre **1905**. — (3) *Pharm. Zeit.*, **1891**, 748-756.
(4) *Analyst*, **1906**.

Chapman et Law ont mesuré le potentiel du zinc-acide sulfurique et du zinc-cadmium-acide sulfurique et ils ont trouvé les chiffres suivants :

Solution	Métal	Potentiel
Acide sulfurique	Zinc	1,398
»	Zinc + Cadmium (20 gr. $CdSO^4$)	1,419
»	Zinc	1,403
»	Zinc + Cadmium (20 gr. $CdSO^4$)	1,372

Il nous a paru intéressant de déterminer aussi le potentiel du magnésium. L'électrode de magnésium consistait en un lingot, soigneusement nettoyé, de 1,5 c. de diamètre et de 7 centimètres de longueur. Le volume de la solution était de 150 centimètres cubes, et, pour obtenir l'électrode Mg/Cd, 5 centimètres cubes d'une solution à 10 $^0/_0$ de sulfate de cadmium ont été ajoutés. Le potentiel de l'électrode hydrogène était de 1,065. Voici les chiffres trouvés :

Solution	Métal	Potentiel
AzH^4Cl N/1	Mg	1,854
AzH^4Cl N/1	Mg + Cd	1,664
HCl N/1	Mg	1,932
HCl N/1	Mg + Cd	1,664
H^2SO^4 N/1	Mg	1,993
H^2SO^4 N/1	Mg + Cd	0,570

Si le potentiel de l'électrode seule détermine le pouvoir réducteur du métal, il s'ensuivra des chiffres obtenus que le magnésium est un agent réducteur beaucoup plus puissant que le zinc et que l'addition de cadmium le rendra moins actif. En examinant de plus près les essais de Chapman et Law, on voit qu'ils ont trouvé, dans un cas, que l'addition de petites quantités de cadmium augmente le potentiel, mais l'addition de grandes quantités de cadmium a pour résultat une diminution du potentiel. Cependant, ils constatent que le zinc devient plus sensible par l'addition de cadmium. Il convient de signaler qu'avec le magnésium, le dégagement gazeux était excessivement rapide, ce qui peut être est, en partie, cause des chiffres élevés obtenus dans nos essais. Mais ici aussi la diminution du potentiel, en présence de cadmium, est très prononcée, notamment dans le cas de la solution sulfurique, mais, d'autre part, les chiffres pour le magnésium et le cadmium sont plus élevés que pour le zinc seul. Lorsqu'on réduit par le courant électrique une substance difficilement réductible, on s'efforce toujours d'employer une électrode permettant une supertension aussi grande que possible. C'est ainsi, par exemple, que Tafel (1) a trouvé qu'en employant des électrodes en plomb, on peut réduire l'acide urique, mais qu'on ne peut y parvenir avec d'autres électrodes. De même, Hackford et Sand (2) ont constaté qu'en ayant recours à des électrodes en plomb, on peut obtenir une réduction beaucoup plus profonde des combinaisons arsénicales qu'en faisant usage d'électrodes en platine. Nos essais confirment cette manière de voir. Nous n'avons pas déterminé le potentiel ou la diminution du potentiel par l'addition d'autres métaux, mais nous espérons pouvoir reprendre prochainement cette étude. Nous devons rappeler cependant que Chapman et Law (3) ont constaté que le platine, le cobalt, le cuivre et le fer déterminent une chute du potentiel. Or, tous ces métaux retardent la réduction, ce qui fait que le magnésium, avec son potentiel élevé, doit être un agent réducteur beaucoup plus puissant que le zinc. Le potentiel de l'électrode seule ne semble pas être l'unique facteur qui détermine la réduction, et, pour résoudre entièrement ce problème, il est nécessaire de faire encore bien des essais.

Il ne faut pas se fier trop aux chiffres obtenus, car ce ne sont pas des chiffres de supertension, mais de tension de solution des métaux.

Il est probable que l'explication de la diminution du potentiel du magnésium, par l'addition de sels de cadmium, doit être cherchée dans la manière de se comporter du magnésium vis-à-vis des solutions de sels de cadmium. Lorsqu'on ajoute du magnésium à une solution de sulfate ou de chlorure de cadmium, il y a un fort dégagement d'hydrogène et, en même temps, du cadmium métallique se précipite. Il est probable que la cause de ce dégagement d'hydrogène est due à la tendance qu'ont les sels de magnésium à subir l'hydrolyse. La première réaction est le remplacement au cadmium et la formation d'un sel de magnésium, celui-ci est ensuite hydrolysé et il se produit un sel basique, ce que prouve, croyons-nous, l'exemple suivant. Lorsqu'on ajoute du magnésium en poudre à une solution neutre de chlorure ou de sulfate de magnésium, une violente réaction se manifeste : dégagement d'hydrogène et précipitation d'un sel basique.

$$Mg + MgSO^4 + 2\,H^2O = \begin{matrix} Mg \langle {}^{OH} \\ \quad \rangle SO^4 \\ Mg \langle {}_{OH} \end{matrix} + H^2$$

L'action du magnésium sur les sels de cadmium peut donc être représentée de la manière suivante.

a) $$Mg + CaSO^4 = Cd + MgSO^4$$

b) $$Mg + MgSO^4 + 2\,HOH = Mg^2SO^4\,(OH)^2 + H^2.$$

Des essais ont été faits également avec l'aluminium, tant en solution alcaline qu'en solution acide, la force des solutions ayant été quatre fois normale. Il a été constaté que lorsque la réduction est opérée

(1) *Ber.*, XXXIV, 258. — (2) *Chem. Soc.*, LXXXV, 1068. — (3) *Loc. cit.*

par l'aluminium, on n'obtient pas de tache même avec $\frac{1}{250}$ milligramme d'acide arsénieux. Ces essais, dès lors, ont été abandonnés. En ce qui concerne les taches, il nous a paru qu'il est possible d'employer quelque autre substance, pour remplacer le chlorure mercurique. Il ne peut être question d'argent, depuis les conclusions de Goltheef (1) ; de même Tilden, en discutant le travail de Chapman et Law (1), a signalé que le nitrate d'argent est réduit par l'hydrogène moléculaire.

Du papier imbibé dans du chlorure d'or a été essayé et il a fourni des taches rosées ou pourpres, mais ces taches ne sont pas stables et s'altèrent bien vite. Cependant en imprégnant le papier d'une solution à 0,5 % de chlorure d'or dans l'alcool absolu, en enlevant, par pression entre des feuilles de papier à filtrer, l'excès de solution et en desséchant, à l'étuve à vapeur, pendant 5-10 minutes, on obtient du papier beaucoup plus stable. Les taches produites, après lavage à l'acide chlorhydrique, sont bien stables, mais malheureusement ce procédé est trop délicat pour pouvoir entrer dans la pratique courante. Les sels de platine ne sont pas réduits par des quantités d'arsenic relativement grandes ; les sels de vanadium, non plus, ne sont pas réduits, bien que les solutions acides de ce métal, réduits par l'anhydride sulfureux, donnent naissance à une magnifique coloration bleue.

Nous avons essayé ensuite le papier imbibé d'une forte solution alcoolique de bromure mercurique. Bien que dans ce cas la tache produite ne soit pas stable, elle est plus intense que lorsqu'on emploie du chlorure mercurique et l'essai est, dès lors, plus sensible. Après que la tache est produite, on place le papier dans un verre de montre et on l'humecte avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, comme le recommande d'ailleurs Bird (2) pour le papier au chlorure mercurique. On chauffe ensuite le verre de montre et son contenu pendant une minute, après quoi on rejette l'acide chlorhydrique. On lave le papier avec une petite quantité d'eau et on le glisse du verre de montre sur un papier blanc bien propre, où on l'abandonne à la dessiccation spontanée. Il faut se garder d'ajouter trop d'acide ou de chauffer trop longtemps, de peur que la tache ne devienne plus faible ou même ne disparaisse complètement. Avec le papier au bromure mercurique, on peut facilement reconnaître $\frac{1}{2000}$ milligramme d'acide arsénieux. Nous donnons la préférence au magnésium et au chlorure d'ammonium ; de cette manière, le dégagement d'hydrogène est modéré et l'appareil peut fonctionner environ deux heures, sans qu'il soit nécessaire de le surveiller. Avec le zinc et les acides, la réaction est parfois intermittente.

Le temps constitue également un facteur important. La plupart des auteurs sont d'avis qu'une demi-heure suffit amplement pour une détermination. Quant à nous, nous avons constaté qu'il faut 45 minutes pour chasser tout l'arsenic, dans le cas de 0,002 milligr. et, dès lors, il vaut mieux consacrer une heure pour chaque détermination et même davantage (1 h. 1/4), lorsqu'on a affaire à des arséniates. Si l'arsenic n'est pas entièrement déplacé dans l'appareil de Gutzeit, avec le zinc et l'acide, on doit admettre qu'il ne l'est pas, non plus, dans l'appareil de Marsh.

Il n'est pas possible de préparer des types stables, de sorte qu'il est nécessaire de faire des essais parallèles, ce qui ne souffre aucune difficulté, l'appareil de Gutzeit étant fort simple. L'essai de Gutzeit demande quelques précautions et une certaine habileté manuelle, et alors il ne laisse rien à désirer. Nous sommes d'avis qu'il est plus avantageux que l'essai de Marsh-Berzelius, du moins lorsqu'il s'agit de recherches ordinaires, mais c'est à ce dernier qu'il faudra donner le pas, dans le cas de recherches toxicologiques.

Emploi d'une anode rotative dans le dosage électrique du zinc

Par **M. Leslie Howard Ingham.**

(*Journal of the Chemical Society*, XXVI, 1869.)

Le but de ces recherches a été de savoir quelle était la rapidité du dosage électrolytique du zinc en employant une anode rotative.

Les électrolytes employés furent des solutions de zinc en présence de soude, d'acétate de soude, de formiate de soude et de cyanure de potassium.

La rapidité de précipitation du zinc fut étudiée pour chacune des électrolytes, après quoi on fit des expériences pour trouver en combien de temps on pouvait doser le zinc dans la blende. On pense que ces expériences indiquent quelle est le meilleur électrolyte dans chaque cas, et démontrent la supériorité du dosage électrolytique du zinc sur les méthodes volumétriques et gravimétriques.

Appareil. — Les dépôts furent faits sur des capsules en platine de la forme habituelle. L'anode était un fil de platine de 1 millimètre de diamètre courbé en une spirale de 2 inches (50 millimètres de diamètre). Le plan de la spirale était presque plat, mais légèrement déprimé au milieu, de façon à présenter à peu près une surface parallèle à celle du liquide pendant la rotation.

On faisait tourner l'anode par un petit moteur électrique fourni par l'Electrochemische Werkstätte de Darmstadt. Il était actionné par le courant de la lumière électrique de 110 volts. Le moteur tournait à une vitesse d'environ 1500 tours à la minute, et était muni de 3 poulies de dimensions croissantes.

L'axe qui portait l'anode avait également 3 poulies de dimensions croissantes, ce qui permettait de faire tourner l'anode avec les trois vitesses approximatives de 230, 560, 1750 tours à la minute. La courroie était généralement mise sur la plus petite poulie du moteur et la plus grande de l'anode, ce qui donnait à cette dernière la plus petite vitesse. Nous désignerons cette vitesse par I, la moyenne par II et la plus rapide par III. La vitesse III ne fut jamais employée pour le zinc.

(1) *J. Soc. Chem. Ind.*, **1903**, 1791. — (2) *Chemical News*, XLII, 291.

La quantité de liquide dans la capsule était généralement de 125 centimètres cubes. Comme le niveau du liquide variait le long des parois par suite de l'agitation, la surface cathodique variait constamment. Les chiffres donnés pour la force du courant seront, dans tous les cas, ceux donnés par l'ampéremètre. Mais étant donné qu'on maintint la surface aussi exactement que possible, dans ces conditions, voisine de 100 centimètres carrés, ces ampérages peuvent être considérés équivalents à ceux donnés par l'expression N. D. $_{100}$ = ampères.

A. — Electrolyte d'acétate de soude

Dans les expériences qui suivent pour le dosage du zinc dans une électrolyte à l'acétate de soude, on se conforma aux dispositions d'Exner (1). Les capsules de platine furent d'abord recouvertes électrolytiquement par une couche d'argent qui fut lavée à l'alcool, calcinée puis pesée. La solution de zinc fut alors introduite dans la capsule au moyen d'une pipette, on ajouta les divers réactifs, puis on chauffa jusqu'à l'ébullition en tenant la capsule dans des pinces en nickel et chauffant à feu nu. On n'a pas chauffé pendant l'électrolyse, car l'énergie électrique dépensée fut suffisante pour maintenir le liquide près de son point d'ébullition.

Le désaccord entre la quantité de zinc théorique et trouvée n'a pas étonné, car l'échantillon de sulfate de zinc employé était mal cristallisé et paraissait avoir été déposé dans une solution chaude sursaturée. On obtint les résultats suivants :

Zinc pris	CH^3CO^2Na grammes	CH^3CO^2H à 30 °/₀ gouttes	Ampères	Volts	Temps en minutes	Vitesse	Zinc trouvé	Numéros de l'expérience
0,2503	3	4	4	12	10	I	0,2615	1
0,2503	3	4	4	14	10	II	5,2214	2
0,2503	3	4	4	14	10	II	0,2617	3
0,2503	3	4	4	14	10	II	0,2619	4
0,2503	3	6	4	17	15	II	0,2624	5
0,5005	3	6	4	12	15	I	0,5210	6
0,5005	3	6	4	13	15	I	0,5217	7
0,5005	3	6	4	12	15	I	0,5191	8
0,5005	3	6	4	12	15	I	0,5210	9
0,5005	3	6	4	17	15	I	0,5221	10
0,5005	3	6	4	17	15	II	0,5204	11
0,5005	3	6	4	17	15	II	0,5204	12
0,3504	3	6	4	11	15	I	0,3662	13
0,3504	3	6	4	11	15	I	0,3665	14
0,3504	3	6	4	11	15	I	0,3660	15
0,3504	3	6	4	11	15	I	0,3658	16

Après qu'on eut pesé le dépôt, on enleva le zinc et l'argent en chauffant doucement avec de l'acide nitrique (poids spécifique 1,2). La couche grise qui se dissout rapidement laisse la capsule propre et brillante. Celle-ci fut de nouveau argentée et repesée de nouveau comme plus haut. Toutefois cette méthode pour nettoyer la capsule fut trouvée inutile, étant donné qu'une dissolution étendue d'acide sulfurique enlève le zinc sans toucher pratiquement au dépôt d'argent. Voici la manière d'opérer. Quand on eut pesé la capsule avec le dépôt, on la remplit jusqu'au bord d'acide sulfurique étendu d'environ 50 fois son volume d'eau. On mit alors la capsule de côté jusqu'à ce que toute action visible eut cessé. On verse alors la solution dans un verre, on lave la capsule à l'eau et on chauffe à flamme nue en la tenant dans une pince de nickel, jusqu'à un léger rouge. On refroidit sous le robinet et on remplit une deuxième fois avec l'acide dilué, on rince comme précédemment et on fait un troisième traitement avec le même acide. Quand on a enlevé l'acide étendu on lave à l'eau, on essuie extérieurement et on calcine. On refroidit dans un dessiccateur et on pèse. Ce traitement ne fait perdre à la capsule que 0,5 milligr. d'argent chaque fois qu'on s'en est servi, et une couche d'argent permit d'effectuer plus de 100 dosages de zinc. Le temps employé à ces lavages ne prend pas plus de 6 minutes. On éprouva, au début, quelque ennui à cause des résultats trop élevés et d'une tache brunâtre à l'anode. On s'aperçut que cette tache était due à de l'acétate de plomb, et les inconvenients disparaissaient une fois que le plomb était éliminé Tous les dépôts formés au sein d'une électrolyte d'acétate de soude consistaient en tout petits cristaux de couleur grise et très adhérents.

B. — Electrolyte de soude

On a vérifié, dans les expériences qui suivent, les conditions décrites par Exner pour obtenir un dépôt de zinc dans une solution de zincate de soude en présence d'un grand excès d'alcalin.

Dans chaque expérience on a pris 25 centimètres cubes de solution (correspondant à 0,2490 gr. de zinc) avec la quantité de soude en bâtons qu'il indique. Quand tout fut dissous, on versa le liquide dans une capsule de platine préalablement couverte d'une couche d'argent et pesée. On étend alors à 125 centimètres cubes et on électrolyse avec un courant et une tension donnés dans le tableau qui suit. A l'expiration du temps indiqué, le liquide de la capsule était siphoné, remplacé par de l'eau froide et le courant interrompu. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

(1) *Journal of the American Chemical Society*, XXV, p. 896, **1904**.

Zinc pris (grammes)	NaOH (grammes)	Ampères	Volts	Temps en minutes	Zinc trouvé (grammes)	Numéros	SO^4K^2 (grammes)
0,2490	8	5	5	15	0,2481	1	0,0
0,2490	8	5	5	15	0,2476	2	0,0
0,2490	8	5	5	20	0,2492	3	0,0
0,2490	8	5	6	15	0,2489	4	0,0
0,2490	8	5	6	15	0,2487	5	0,0
0,2490	8	5	6	15	0,2592	6	0,0
0,2490	8	5	6	15	0,2492	7	0,0
0,2490	8	5	6	15	0,2489	8	équivalent
0,2490	8	5	6	15	0,2488	9	»
0,2490	8	5	6	15	0,2495	10	»
0,2490	8	5	6	15	0,2492	11	»

Dans les expériences de 8 à 11 on ajouta suffisamment de sulfate de potasse pour former un équivalent avec le sulfate de zinc dans le rapport $ZnSO^4K^2SO^4$. Cette addition ne présente pas d'avantages.

Des expériences à blanc furent faites avec la soude et donnèrent 0,000 gr. et 0,0001 gr. Les dépôts de zinc obtenus avec la solution de soude étaient très adhérents, lisses, durs, de couleur grise et tellement homogène qu'il était impossible de voir à l'œil nu une structure cristalline.

On fit des expériences pour savoir quelles étaient les quantités de soude qui donnaient les meilleurs résultats. On employa dans chaque expérience 2 centimètres cubes de la solution de zinc. Pour précipiter et redissoudre le métal présent, il suffisait d'environ 1 gramme de soude, mais il faut en employer plus dans le but d'augmenter la conductibilité de la solution.

Les résultats sont les suivants :

Zinc pris	NaOH	Ampères	Volts	Temps en minutes	Zinc trouvé	Numéros
0,2490 gr.	2 grammes	5	10	20	0,2490 gr.	1
0,2490 »	3 »	5	8 1/2	20	0,2489 »	2
0,2490 »	3 »	5	8 1/2	20	0,2490 »	3
0,2490 »	4 »	5	6	20	0,2485 »	4
0,7490 »	4 »	5	6	20	0,2489 »	5
0,2490 »	5 »	5	5	20	0,2489 »	6
0,2490 »	5 »	5	5	20	0,2489 »	7
0,2490 »	6 »	5	5	20	0,2489 »	8
0,2490 »	7 »	5	5	20	0,2489 »	9
0,2490 »	6 »	5	5	20	0,2490 »	10
0,2490 »	7 »	5	5	20	0,2490 »	11
0,2490 »	10 »	5	5	20	0,2493 »	12
0,2490 »	12 »	5	4 1/2	20	0,2490 »	13
0,2490 »	6 »	5	8	10	0,2472 »	14
0,2490 »	6 »	5	5	10	0,2480 »	15

Il semble résulter de ces expériences que la quantité de soude employée peut varier dans de notables proportions. Les deux dernières expériences montrent qu'on ne peut pas abaisser la durée à 10 minutes même en employant un courant aussi grand que 10 ampères. On électrolysa également des prises de cette solution de zinc en présence d'acétate de soude en se mettant dans les conditions indiquées en (A) pour cet électrolyte. Les résultats furent 0,2488 gr., 0,2491 gr., 0,2487 gr., 0,2486 gr., 0,2489 gr., concordent fort bien avec les résultats obtenus avec l'électrolyte de soude.

C. — Electrolyte de formiate de soude

On introduit dans la capsule de platine argenté au moyen d'une pipette, 25 centimètres cubes de la solution de sulfate de zinc et on ajoute 0,5 gr. de carbonate de soude dissous dans un peu d'eau. On introduisit de l'acide formique jusqu'à ce que tout l'acide carbonique fut chassé et qu'il y eut un léger excès d'acide formique. On amène à 125 centimètres cubes comme les autres fois, on chauffe et on fait passer le courant. Les premières expériences montrèrent que cet électrolyte possède une si forte résistance qu'il fallut atteindre 25 volts pour obtenir un courant de 3,5 amp. En outre, la chaleur dégagée est excessive. En ajoutant de nouvelles quantités de formiate de soude on remédia à cet inconvénient. Les meilleures conditions sont celles de 5 à 8 dans le tableau suivant :

Zinc pris	CO^3Na^2	HCO^2H p. s. 1,22	Ampères	Volts	Temps en minutes	Zinc trouvé	Numéros
0,2490	0,4	3,0	3 1/2	23	10	0,2447	1
0,2490	0,6	3,5	4	20	10	0,2460	2
0,2490	2,5	3,5	5	10	20	0,2478	3
0,2490	2,5	3,5	5	10	20	0,2482	4
0,2490	5.0	4,6	5	8	20	0,2489	5
0,2490	5,0	4,6	5	8	20	0,2480	6
0,2490	5,0	4,6	5	8	20	0,2490	7
0,2490	5,0	4,6	5	8	20	0,2490	8

Les dépôts de zinc étaient gris bleuâtre et ressemblaient à ceux de l'électrolyte de soude étant à grains fins et très adhérents.

D. — Electrolyte de cyanure de potassium

Les résultats obtenus avec cet électrolyte furent si mauvais qu'on l'a abandonné.

Rapidité du dépôt de zinc dans les divers électrolytes

On conduisit ces expériences de la même manière que les précédentes, sauf qu'au bout du temps alloué le liquide était rapidement siphoné de la capsule et le courant arrêté aussi tôt que possible. Comme tout le métal n'avait pas été déposé, il était impossible de prendre beaucoup de temps pour le lavage alors que le courant passait encore. D'un autre côté on ne pouvait interrompre le courant juste au bout de la durée de l'expérience ce qui aurait laissé le liquide acide en contact avec les dépôts. On prit un moyen terme en employant un siphon très grand qui vidait la capsule en quelques secondes, le courant étant réduit à 1 ampère, puis remplacé par de l'eau distillée, après quoi, on interrompit le courant. La capsule est alors lavée, séchée et pesée comme d'habitude. Les résultats pour les premières minutes ne peuvent être qu'approximatif, le métal se déposant alors très rapidement et les quelques secondes employées au siphonnage altérant beaucoup les dépôts.

Électrolyte de formiate de soude

Zinc pris	CO^3Na^2	HCO^2H p. s. 1,22	Ampères	Volts	Temps en min.	Zinc trouvé	Nos	Vitesses
0,2490	5	4,6	5	10	1	0,0839	1	I
0,2490	5	4,6	5	10	2	0,1418	2	I
0,2490	5	4,6	5	10	3	0,1723	3	I
0,2490	5	4,6	5	10	5	0,2095	4	I
0,2490	5	4,6	5	10	7	0,2244	5	I
0,2490	5	4,6	5	10	10	0,2464	6	I
0,2490	5	4,6	5	10	12	0,2483	7	I
0,2490	5	4,6	5	10	15	0,2490	8	I
0,2490	5	4,6	5	10	20	0,2490	9	I
0,4780	5	4,6	5	17	1	0,0990	10	II
0,4780	5	4,6	5	17	2	0,1721	11	II
0,4780	5	4,6	5	17	3	0,2738	12	II
0,4780	5	4,6	5	17	4	0,3398	13	II
0,4780	5	4,6	5	17	5	0,3916	14	II
0,4780	5	4,6	5	17	7	0,4430	15	II
0,4780	5	4,6	5	17	10	0,4595	16	II
0,4780	5	4,6	5	17	12	0,4638	17	II
0,4780	5	4,6	5	17	15	0,4603	18	II
0,4780	5	4,6	5	7	20	0,4522	19	II
0,4780	5	4,6	5	17-5	10 + 5	0,4688	20	II-O
0,4780	5	4,6	5	17-5	10 + 20	0,4753	21	II-O

Avec la vitesse moyenne II la tension de 17 volts environ était nécessaire pour produire 5 ampères ; ceci occasionne une grande élévation de température qu'il faut éviter si on se trouve en présence d'une quantité de zinc au plus égale à 0,25 gr., mais pour des dépôts plus considérables la plus grande vitesse était préférable, car on obtenait de meilleurs dépôts Au bout de 12 minutes avec ce voltage la solution bouillait carrément par suite de la chaleur dégagée par le passage du courant et quelquefois occasionnait une visible redissolution du métal. On a cru bon d'agiter l'électrolyte pendant tout le temps du dépôt, étant donné que la plus grande partie du métal se dépose pendant les dix ou douze premières minutes et la petite quantité de zinc restant dans la solution serait apte à se déposer d'une façon spongieuse si l'agitation était omise ; en outre, la diminution du voltage nécessaire fait baisser la chaleur produite. En conséquence dans la série d'expériences précédentes dans les nos 20 et 21 on arrêta le moteur au bout de 10 minutes et le voltage baissa à la valeur correspondant à 5 ampères, qui est le courant employé pendant l'agitation. On a constaté qu'il faut de 17 à 20 volts pendant la rotation de l'anode alors que 5 volts suffisent quand l'anode est immobile. Les quatre dernières expériences du tableau ci-dessus indiquent que cette observation est utile. Avec une plus petite vitesse de rotation cette précaution est probablement inutile. La solution employée dans les douze dernières expériences contenait 0,2390 gr. de zinc par 25 centimètres cubes. On employa aussi cette solution dans les deux séries qui suivent.

ELECTROLYTE DE SOUDE

Les expériences sur la vitesse de dépôt dans cette électrolyte, a donné les résultats suivants :

Zinc pris	NaOH en grammes	Ampères	Volts	Temps en minutes	Zinc trouvé	Numéros	vitesse
0,2490	6	5	8	1	0,0827	1	I
0,2490	6	5	8	2	0,1378	2	I
0,2490	6	5	8	3	0,1995	3	I
0,2490	6	5	8	4	0,2129	4	I
0,2490	6	5	8	5	0,2254	5	I
0,2490	6	5	8	7	0,2466	6	I
0,2490	6	5	8	10	0,2480	7	I
0,2490	6	5	8	15	0,2488	8	I
0,2490	6	5	8	20	0,2490	9	I
0,4780	6	5	6	1	0,1028	10	I
0,4780	6	5	6	2	0,1847	11	I
0,4780	6	5	6	3	0,2921	12	I
0,4780	6	5	6	4	0,3498	13	I
0,4780	6	5	6	5	0,4217	14	I
0,4780	6	5	6	7	0,4691	15	I
0,4780	6	5	6	10	0,4740	16	I
0,4780	6	5	6	12	0,4780	17	I
0,4780	6	5	6	15	0,4774	18	I
0,4780	6	5	6	10+20	0,4777	19	I
0,4780	6	5	6	20+10	0,4780	20	I

ELECTROLYTE D'ACÉTATE DE SOUDE

Les expériences de vitesse de dépôt du zinc dans cette électrolyte, ont donné les résultats suivants.

Zinc pris	CH^3CO^2Na	Gouttes CH^3CO^2H (30 %)	Ampères	Volts	Temps	Zinc trouvé	Nos	Vitesse
0,4780	3	6	4	12 1/2	1	0,0933	1	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	2	0,1500	2	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	3	0,2326	3	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	4	0,2957	4	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	5	0,3773	5	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	7	0,4645	6	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	10	0,4736	7	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	12	0,4725	8	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	15	0,4766	9	I
0,4780	3	6	4	12 1/2	20 + 40	0,4769	10	I

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU ZINC CONTENU DANS LA BLENDE

Les expériences qui suivent furent faites avec un échantillon de blende très pure venant de Joplin, Missouri.

La moyenne des dosages gravimétriques et volumétriques du zinc ont montré la présence de 65,70 % de métal. Pour les dosages électrolytiques on pesa 0,5000 gr. de blende pulvérisée, on la mit dans une capsule de porcelaine. On mouilla légèrement avec de l'eau et on recouvrit avec de l'acide nitrique (pds sp. 1,41) puis on chauffa doucement. Après 20 minutes environ l'attaque paraissait terminée. On enleva alors le couvercle pour laisser échapper les vapeurs puis on évapora à sec. Le contenu de la capsule est alors recouvert par de l'acide chlorhydrique pur. On évapore de nouveau à sec, cette dernière opération est répétée en ayant soin de ne pas trop chauffer pour éviter la volatilisation de chlorure de zinc. Les sels séchés sont alors humectés d'acide chlorhydrique concentré et repris par l'eau chaude. Cette opération prend en tout environ 1 heure 10 minutes. Tous les échantillons de blende furent traités de la même manière.

A. — ELECTROLYTE DE SOUDE

Le filtrat séparé de la gangue fut versé dans un petit verre de bohême et on ajouta une solution de 6 grammes de soude ce qui précipite le fer et redissout le zinc à l'état de zincate de soude. Cette solution fut filtrée et le filtrat versé dans une capsule de platine argentée tarée. On lava bien le résidu sur le filtre avec de l'eau chaude d'une façon répétée et on amena enfin la solution à 125 centimètres cubes et on électrolysa en se plaçant dans les conditions indiquées au commencement de cette note, c'est-à-dire 5 ampères, 5 volts et la vitesse I.

Les résultats furent les suivants (en grammes).

Blende prise	Zinc trouvé	Zn trouvé %
0,5000	0,3119	62,38
0,5000	0,3178	63,56
0,5000	0,3049	60,98
0,5000	0,3091	61,82
0,4000	0,2461	61,53
0,4000	0,2450	61,25

Soupçonnant que le manque de concordance provient de la présence de chlorures, on évapora le filtrat de la gangue avec de l'acide sulfurique jusqu'à l'apparition de fumées blanches. On reprit alors par l'eau et on traite comme plus haut. Les résultats indiquent que ce ne sont pas les chlorures qui occasionnent les discordances.

Blende prise	Zinc trouvé	Zinc °/₀
0,5000	0,3131	62,62
0,5000	0,3088	61,76

Un examen des précipités de fer des échantillons de blende susdits montra que tous contiennent du zinc. Il fut impossible de précipiter l'oxyde ferrique exempt d'oxyde de zinc en employant la soude comme précipitant et après d'autres essais de cette méthode pour obtenir du zinc dosable par électrolyse, on fut obligé d'y renoncer.

On essaya de se dispenser de la filtration et d'électrolyser la solution de zincate de soude en présence de l'oxyde ferrique en suspension. On prit pour anode une espèce de cylindre de platine suspendu par un fil très épais suivant son grand axe et pouvant tourner, et pour cathode un demi-cylindre fait avec une feuille de platine. Les premières expériences ne donnèrent pas de résultats bien brillants de sorte que cette étude fut ajournée.

B. — Electrolyte de chlorure d'ammonium

On eut alors l'idée que la blende contenant le fer et le zinc à l'état de chlorure pourrait être traitée par une solution de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. On filtre l'oxyde ferrique et on électrolyse le filtrat ammoniacal après addition d'un excès de soude en employant les conditions décrites pour l'électrolyte de soude. Des expériences préliminaires faites avec une solution de sulfate de zinc, de concentration connue, donnèrent d'excellents résultats et montrant que le chlorure d'ammonium n'est pas nuisible.

Zinc pris (grammes)	HCl (p. sp. 1,21)	AzH^4OH (p. sp. 0,95)	NaOH (grammes)	Ampères	Volts	Temps (minutes)	Zinc trouvé
0,2390	5 c. c	Quantité suffisante	6	5	6	20	0,2396
0,2390	5 »	pour rendre	6	5	6	20	0,2393
0,2390	» »	ammoniacal	6	5	6	20	0,3388

En continuant l'étude de la question on vit que l'addition de soude était inutile, le filtrat de l'oxyde de cuivre était bon conducteur, à condition de contenir beaucoup de chlorure d'ammonium. Dans ces conditions le zinc se dépose facilement et complètement à l'électrolyse. Depuis longtemps déjà Wightson a observé la séparation du zinc dans une solution ammoniacale. L'échec de Renhardt et Ihle dans l'électrolyse de zinc dans une solution contenant de l'ammoniaque libre provenait probablement de l'absence d'agitation.

Zinc pris	HCl (p. sp. 171)	AzH^4OH (c. c.)	AzH^4Cl (gramme)	Ampères	Volts	Temps (minutes)	Zinc trouvé
0,2387	5	25	1	5	5	20	0,2382
0,2387	5	25	1	5	5	20	0,2383
0,2387	5	25	1	5	5	20	0,2388
0,2387	5	25	1	5	5	20	0,2394

Craignant l'attaque de l'anode par le chlore mis en liberté, on pesa la spirale de platine avant et après chacune des expériences ci-dessus, mais on a observé qu'il ne s'était produit aucun changement sensible dans le poids de l'anode.

Ayant ainsi trouvé un nouvel électrolyte commode, on fit des prises de 0,5000 gr. de blende pulvérisée. On la décomposa comme il a été dit plus haut, puis ayant enlevé la gangue et l'oxyde ferrique, le filtrat fut recueilli comme d'habitude, dans une capsule de platine argentée pesée, sans lavage à l'eau du précipité. On retire alors la capsule de platine et on la remplace par la capsule en porcelaine dans laquelle on a fait le précipité d'oxyde ferrique. On dissout alors, par de l'acide chlorhydrique dilué le précipité d'oxyde ferrique, sur le filtre, et il coule dans la capsule de porcelaine; puis on lave le filtre par de l'eau chaude pour enlever tout l'acide. On reprécipite alors le fer par le même procédé et on le refiltre sur le même papier, mais en recueillant cette fois-ci le filtrat dans la capsule de porcelaine. Le précipité est alors lavé à fond par de l'eau bouillante qu'on ajoute à la liqueur pour l'amener à 125 centimètres cubes comme toujours si cela est nécessaire.

Une étude soignée a montré que dans la blende, dont nous venons de parler, deux précipitations du fer sont suffisantes ainsi que pour les blendes similaires. Le précipité de fer s'est toujours trouvé exempt de zinc et celui de zinc exempt de fer. Dans les opérations dont il vient d'être question, on a trouvé commode d'employer un total de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,21$) et suffisamment d'ammoniaque ($d = 0,95$) pour neutraliser l'acide et avoir un excès d'ammoniaque de 2 centimètres cubes environ. On ajoute alors à la solution de zinc contenue dans la capsule de platine 0,5 gr. de chlorure d'ammonium, de préférence à l'état sec puisque la liqueur a atteint à ce moment environ 125 centimètres cubes. L'eau chaude du lavage rend inutile le chauffage de la capsule, on commence donc aussitôt l'électrolyse. Les dépôts furent cristallins, légèrement grossier, mais nullement spongieux. Ils étaient de couleur gris clair et suffisamment adhérents pour ne présenter aucune difficulté aux lavages. Ils étaient toutefois moins adhérents que les premiers obtenus dans la première partie de cette étude. Ces dépôts s'en vont sous le frottement du doigt.

Blende prise (grammes)	HCl $d = 1,21$	AzH^4OH $d = 0,95$ (c. c.)	AzH^4OH	Ampères	Volts	Temps en minutes	Vitesse	Zinc trouvé $^0/_0$ (grammes)
0,5000	10	Suffisamment pour rendre la solution fortement alcaline	0,5	5	6	20	I	65,63
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,75
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,75
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,65
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,69
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,68
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,79
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	55,68
0,5000	10		0,5	5	6	20	I	65,64

Le temps nécessaire pour faire une électrolyse de zinc pour un dosage dans une blende par cette méthode est d'environ 2 h. 10 depuis le moment où on pèse le minerais, jusqu'au moment où on pèse le zinc trouvé.

C. — Electrolyte d'acétate de soude

Des essais furent faits au moyen de la précipitation du fer, dans la blende, à l'état d'acétate basique et dosage électrolytique du zinc dans le filtrat en se servant des conditions indiquées plus haut pour l'électrolyte d'acétate.

La blende ayant été traitée ainsi que nous venons de l'indiquer, la solution contenant le fer et le zinc à l'état de chlorure est séparée de la gangue par filtration et recueillie dans une capsule de porcelaine On neutralise presque par du carbonate de soude, puis on ajoute 2,5 gr. d'acétate de soude, on fait bouillir quelques instants jusqu'à ce que l'acétate basiqne de fer se sépare bien. On filtre alors et on recueille dans la capsule de platine tarée et argentée. Le précipité ne fut pas lavé, mais fut dissous dans une solution étendue d'acide acétique et recueilli dans la même capsule de porcelaine. Le filtre est alors bien lavé à l'eau chaude, on neutralise presque la solution par le carbonate de soude, on ajoute 1 gramme d'acétate de soude et on précipite comme plus haut par l'ébullition. Ce filtrat est recueilli de nouveau dans la capsule de platine. On redissout et refiltre de nouveau le fer une troisième fois. Tous ces filtrats réunis sont amenés à 125 centimètres cubes et électrolysé.

Blende prise (grammes)	CH^3CO^2Na (grammes)	CH^3CO^2H c. c. $^0/_0$	Ampères	Volts	Temps en minutes	Zinc trouvé	
						grammes	$^0/_0$
0,5000	3,5	1	5	13	25	0,3250	64,94
0,5000	3,5	2	5	13	25	0,3247	64,94
0,5000	4,5	0	5	13	25	0,3285	65,70
0,5000	4,5	0	5	13	30	0,3286	65,72
0,5000	4,5	0	5	13	30	0,3281	65,62
0,5000	4,5	0	5	13	30	0,3283	65,66
0,5000	4,5	0	5	13	30	0,3285	65,70

Dans les deux premières expériences, on a ajouté de l'acide acétique libre avant d'électrolyser. Les résultats montrent que c'est inutile, car le filtrat est suffisamment acide après la séparation du fer à l'état d'acétate basique.

Le temps employé pour une analyse entière de blende par ce procédé est d'environ 2 heures et demie.

D. — Electrolyte de formiate de soude

Les manipulations, dans ce cas, sont les mêmes que dans le cas de C. La blende ayant été attaquée comme d'habitude et la gangue filtrée, on recueille le filtrat dans une capsule de porcelaine n° 5 et on ajoute 5 grammes exactement de carbonate de soude sec. On couvre alors la capsule pour empêcher les pertes par éclaboussures et on y introduit 4 centimètres cubes d'acide formique ($d = 1,22$). On fait bouillir la solution et on la filtre à chaud dans la capsule de platine argentée tarée. Le précipité non lavé fut renvoyé dans la capsule de porcelaine au moyen de 6 centimètres cubes d'une solution d'acide formique au 1/10 et on a lavé le papier consciencieusement. On a trouvé qu'il suffisait de deux précipitations de formiate basique. On ajoute alors au contenu de la capsule 2 centimètres cubes d'une solution d'acide formique à 1/10, on chauffe presque à l'ébullition et on électrolyse. Les dépôts furent excellents.

Blende prise (grammes)	CO^3Na^2 (grammes)	HCO^2H (p. sp. 1,22)	Ampères	Volts	Temps	Zinc trouvé	
						grammes	$^0/_0$
0,5000	5,5	4,8	5	9	25	0,3284	65,68
0,5000	5,5	4,8	5	9	25	0,3281	65,62
0,5000	5,5	4,8	5	9	25	0,3298	65,96
0,5000	5,5	4,8	5	9	25	0,3289	65,78
0,5000	5,5	4,8	5	9	25	0,3295	65,90

VARIA

Sur l'emploi du carbure de calcium et de l'acétylène dans l'industrie et au laboratoire.

Par **M. J. H. Vogel.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1906**, 49).

Onze ans à peine se sont écoulés depuis qu'Armin Tenner a introduit en Allemagne le premier carbure de calcium fabriqué industriellement en Amérique et qu'il a montré comment l'on pouvait s'en servir pour la production de l'acétylène. Aujourd'hui, la fabrication du carbure de calcium est devenue une industrie importante et l'éclairage à l'acétylène est répandu sur toute la surface du globe. Un développement aussi rapide est sans précédent dans l'industrie ; quelques chiffres en feront ressortir toute l'importance.

En Allemagne, il existe actuellement 27 à 28 000 installations d'éclairage par l'acétylène parmi lesquelles 80 installations centrales qui fournissent le gaz acétylène à une localité tout entière. Ce gaz est employé pour l'éclairage, le chauffage et la production de force motrice, au même titre que le gaz de houille fourni par les usines à gaz.

La quantité de carbure produit en Allemagne au cours de l'année 1905 s'élève à 8 000 tonnes environ. L'importation totale de carbure étranger peut être estimée au double, soit en chiffres ronds à 16 000 tonnes. D'après la moyenne de l'année précédente, la tonne de carbure de calcium vaut environ 275 fr.

Un kilogramme de carbure ne fournit guère en pratique que 290 litres de gaz bien qu'il puisse en donner 300 litres ; les 10 litres qui restent sont perdus au cours de la production. Dans les conditions d'utilisation actuelles, les 24 000 tonnes de carbure consommées annuellement en Allemagne fournissent une quantité de lumière égale à celle que donnerait la combustion de 60 millions de litres de pétrole. Comme dans la majorité des cas l'éclairage à l'acétylène se substitue à l'éclairage au pétrole, on peut voir par ces chiffres que l'acétylène peut jouer à un moment donné un rôle important pour combattre le trust du pétrole. Jusqu'à ce jour, il est vrai que la réduction de consommation de 60 millions de litres est peu de chose par rapport à la consommation annnelle qui est de 1100 millions de litres mais il ne faut pas oublier que les premières installations d'acétylène ne remontent pas à plus de 8 ans et que le public commence à peine à se libérer des craintes exagérées du début, relatives à son emploi. On peut dire que les conditions actuelles sont particulièrement favorables à l'extension encore plus rapide que par le passé de l'éclairage à l'acétylène.

Le gaz acétylène est obtenu, comme on le sait, par l'action de l'eau sur le carbure de calcium. Cette réaction était effectuée au début dans des appareils très primitifs. On ne connaissait pas les conditions dans lesquelles elle doit être effectuée pour être rationnelle, on ne connaissait pas exactement la composition de l'acétylène industriel et enfin, l'on ne possédait pas de bec convenable pour le brûler sans production de noir de fumée. Cependant, dans l'espace de quelques années, toutes les questions en suspens furent résolues d'une façon suffisante pour la pratique. On reconnut que l'acétylène doit être produit en présence d'un grand excès d'eau, que ce gaz renferme toujours certaines impuretés : ammoniaque, hydrogène sulfuré, hydrogène phosphoré et dans certains cas hydrogène silicié. On trouva des masses d'épuration capables d'éliminer ces impuretés soit par précipitation, soit par oxydation. En même temps, on construisit des brûleurs appropriés, capables de produire la combustion complète de l'acétylène et d'assurer l'éclairage dans des conditions économiques.

La réalisation de ces différents progrès nous a conduit jusqu'à la fin du siècle dernier. Depuis, on a abandonné presque toutes les recherches faites dans cette voie, d'une part par ce que l'on croit avoir surmonté toutes les difficultés sérieuses, d'autre part, parce que les conditions économiques sont peu satisfaisantes. Cette dernière circonstance est d'autant plus importante que la plupart des problèmes soulevés dans ce domaine ont été résolus par les industriels eux-mêmes. A quelques brillantes exceptions près, les écoles supérieures allemandes se sont complètement désintéressées du carbure de calcium et de l'acétylène et de nombreuses questions restent en souffrance depuis des années sans que les chimistes officiels s'en préoccupent. C'est ainsi qu'à l'heure qu'il est nous sommes très peu fixés sur la véritable nature des impuretés du carbure de calcium. En énumérant tout à l'heure les principales impuretés de l'acétylène je disais que l'on est en état de les éliminer d'une façon pratiquement satisfaisante. Mais l'étude théorique de cette question n'est pas encore assez complète pour que l'on soit armé pour tous les cas qui peuvent se présenter. La preuve vient d'en être fournie il y a quelques semaines ; depuis l'année 1901, j'avais eu l'occasion de remarquer à plusieurs reprises que l'on rencontre parfois dans le commerce du carbure qui fournit un acétylène présentant des propriétés particulières. Ce gaz, même purifié par passage sur une masse d'épuration fraîche et de bonne qualité, produit pendant la combustion un nuage bleuâtre qui irrite fortement les organes de la respiration, qui produit de violents maux de tête et une sensation de malaise pouvant aller jusqu'à provoquer des vomissements. Il est difficile d'admettre que ces phénomènes soient provoqués par l'une des impuretés connues, car celles-ci ont été éliminées par le contact du gaz avec la masse épurante. Ces faits observés antérieurement m'ont été confirmés tout récemment de trois côtés différents. Je ne puis malheureusement leur fournir une explication plausible n'ayant pas le loisir d'effectuer les recherches délicates qui seraient néces-

saires. Mais il existe toute une série de questions très intéressantes au point de vue théorique dont l'étude pourrait être abordée par les chimistes de laboratoire.

Par contre, la technique de la fabrication du carbure de calcium a fait des progrès très satisfaisants dans le cours de ces dernières années et l'on peut dire qu'aujourd'hui elle est parfaitement au point. Pour en juger, il faut se rappeler que le carbure mis en vente pendant les années 1897, 1898 et 1899 était de qualité très irrégulière et partiellement très mauvaise et, qu'en outre, il était vendu à un prix très élevé. A ce moment, le carbure n'était pas seulement cher pour les consommateurs mais aussi pour les fabriques de carbure déjà installées qui durent comprendre très rapidement que la fusion du carbure de calcium s'effectue dans les fours industriels d'une manière complètement différente de la façon dont elle avait été réalisée dans les fours d'essai. En conséquence, ces fabriques ont dû sacrifier de grosses sommes d'argent pour la mise au point de la fabrication. Pendant l'hiver 1898-1899, le prix du carbure a atteint 65 à 75 francs par 100 kilos en Allemagne et, malgré ce prix, plus d'une fabrique de carbure a vendu à perte à ce moment.

Les années 1900 et 1901 qui ont suivi ont été également très défavorables au point de vue économique. Elles ont provoqué une dislocation complète de cette industrie et c'est à peine si une fabrique de carbure en est ressorti intacte. Mais l'industrie s'est rapidement ressaisie et les années 1902 à 1904 ont montré ce qu'elle est capable de faire dans les circonstances les plus difficiles.

Le même prix du carbure qui, en 1900, était à bon droit considéré comme ruineux et qui nécessitait à cette époque de gros sacrifices d'argent, pouvait être considéré comme très rémunérateur quatre ans plus tard Sous l'influence des nécessités économiques impérieuses, les techniciens ont étudié en détail les conditions de fabrication du carbure et ils ont trouvé le moyen de simplifier les installations nécessaires. De grands progrès ont été réalisés accessoirement dans les opérations annexes et en particulier dans la fabrication des électrodes. Il faut reconnaître, qu'en outre, la force hydraulique a été obtenue a bien meilleur compte qu'auparavant et qu'il en est résulté une importante diminution du prix de revient du carbure. Mais cette dernière circonstance n'est pas suffisante pour expliquer à elle seule la réalisation de la situation actuelle.

Il y a quatre ans environ que fut formé le syndicat des fabricants de carbure, lequel augmenta les prix de près de 100 %. Mais ce syndicat se heurta à une vive opposition de la part des consommateurs. De nombreuses réunions de protestation furent tenues pour réclamer l'abaissement du prix du carbure à un prix normal, sans que la situation fût modifiée. Depuis, le syndicat du carbure s'est dissous et les prix actuels, librement fixés par les producteurs, sont sensiblement inférieurs au prix normal que les acétylénistes réclamaient violemment mais vainement il y a quatre ans.

Les prix actuels sont tels que l'industrie du carbure peut être satisfaite et qu'elle est enfin devenue rémunératrice, ce qui est à mon sens la chose la plus importante. Les bénéfices des fabricants de carbure ne sont pas très considérables mais ils sont tels que l'on ne peut plus dire que cette industrie est dans une situation précaire, ce qui n'empêche pas que certaines fabriques, qui se ressentent encore des pertes subies pendant les années précédentes, n'aient à lutter pour assurer leur existence. Il est à prévoir que de nombreuses fabriques de carbure de calcium se créeront prochainement car les besoins actuels sont juste couverts et l'on peut compter sur un accroissement annuel de la consommation mondiale de 20 % environ. Ceci est d'autant plus vraisemblable que l'on commence à utiliser une partie du carbure pour d'autres applications et, en particulier, pour la fabrication de la calciumcyanamide. Ce produit, préparé suivant la méthode du professeur Frank de Charlottenbourg, est fabriqué depuis plusieurs années sur une petite échelle. Ce n'est qu'au printemps prochain qu'il sera présenté en grandes quantités sur le marché pour être employé comme engrais azoté. Etant donnés les résultats très favorables que l'on a obtenus avec cet engrais, partout où les essais ont été effectués d'une façon convenable, il est à prévoir que la consommation de la chaux azote deviendra très considérable.

Je sais que des doutes ont été émis à ce sujet et je crois savoir sur quoi ils se basent. Dans ces derniers temps, on a publié quelques rapports défavorables sur l'action de la chaux azotée. Mais ces rapports ne peuvent avoir aucune influence sur la réponse à la question de savoir si la chaux azotée est un engrais utilisable. Les seules circonstances décisives à ce point de vue sont les suivantes :

1° Dans les conditions de l'emploi pratique, la chaux azotée agit-elle comme un poison sur les végétaux?

2° Exerce-t-elle une action fertilisante directe, d'une façon répondant aux exigences de l'agriculture?

De nombreux essais, et notamment ceux qui ont été effectués en pleine terre, ont montré que le cyanogène de la cyanamide de calcium n'agit nullement comme un poison sur les végétaux lorsqu'on l'emploie convenablement. De plus, il est bien établi que l'azote contenu dans la calciumcyanamide produit un effet fertilisant exactement égal à celui de l'azote contenu dans le nitrate de soude ou le sulfate d'ammoniaque. La chaux azotée agit tantôt un peu plus favorablement, tantôt un peu moins que l'engrais pris comme terme de comparaison. Ces résultats dépassent les espérances les plus hardies car l'on ne doit pas oublier que ces essais ont été effectués dans des conditions nettement défavorables à la chaux azotée. En effet, d'une part, on opérait avec un engrais dont le mode d'emploi et la dose ont été exactement établis par des expériences précises, poursuivies pendant des années. De l'autre, on employait une substance complètement inconnue au point de vue de son mode d'action. Malgré ces conditions complètement inégales, la chaux azotée a fourni des résultats qui ne sont pas inférieurs à ceux que donnent les meilleurs engrais azotés Il ne s'agit pas d'un fait isolé, mais de succès constants obtenus par de nombreux expérimentateurs et dans les pays les plus divers. Un pareil résultat peut être qualifié de brillant, sans aucune exagération, et cela d'autant plus que la majorité de ces essais ont été effectués dans les conditions pratiques de la culture

Les stations agronomiques ont signalé dès le début les résultats extrêmement favorables obtenus avec la chaux azotée. La récente publication de quelques rapports défavorables ne peut nullement modifier les résultats acquis. Elle signifie seulement que dans certaines conditions la chaux azotée peut exercer une influence défavorable sur la croissance des plantes. On sait depuis longtemps que ce cas

est celui de tous les engrais chimiques et il n'y a rien de surprenant à ce que cette constatation ait été faite pour la chaux azotée.

Ce phénomène a été souvent observé avec le nitrate de soude. On sait que pendant les années particulièrement sèches cet engrais exerce une influence directement défavorable sur la croissance des plantes. Les engrais artificiels fournissent de multiples insuccès dès qu'un élément fertilisant est ajouté en excès. Il y a même plus : certains éléments fertilisants sont nettement défavorables à la croissance de certains végétaux. Il en est ainsi pour la chaux qui entrave souvent la croissance des lupins et pour l'acide phosphorique qui produit parfois le même effet sur la pomme de terre. Il y a 25 ou 30 ans, tout le monde aurait été d'accord pour prédire que l'emploi de 1200 kilogrammes de kaïnite par hectare serait directement nuisible. Des expérimentateurs tels que Maercker et Schultz-Lupitz ont dû établir que non seulement cette dose n'est pas nuisible mais qu'elle permet d'obtenir un accroissement de production inespéré, à la seule condition que l'engrais soit employé de façon convenable et au moment opportun. Tout le monde a encore présents à l'esprit les premiers rapports défavorables sur l'action des scories de déphosphoration. Et cependant, cet engrais phosphorique a trouvé une application extrêmement étendue dans l'espace de trois ou quatre ans.

Finalement, rappelons encore qu'il y a quelques dizaines d'années, les contrats passés entre les fabricants de sucre et les agriculteurs interdisaient l'emploi du salpêtre du Chili dans la culture de la betterave. Cette interdiction avait pour cause les multiples observations faites jusqu'alors sur l'action nuisible du nitrate de soude. Et cependant, quel est le cultivateur avisé qui se prive aujourd'hui des avantages qu'il peut s'assurer par l'emploi rationnel du salpêtre dans la culture des betteraves ?

Les quelques rapports défavorables sur l'action de la chaux azotée ne mettent pas en doute son action fertilisante qui est en tous points identique avec celle des meilleurs engrais azotés. Ils se bornent à montrer que cet engrais ne peut donner tous les résultats que l'on est en droit d'en attendre que si l'on a observé les conditions dans lesquelles il peut déployer toute son activité. La chaux azotée convient aussi bien que le sulfate d'ammoniaque ou le guano comme engrais fondamental mais, sous ce rapport, elle ne saurait remplacer le nitrate de soude car elle ne peut être employée immédiatement avant les semailles. Elle doit être enfouie dans le sol à la herse ou à la charrue avant les semailles. Ces mêmes rapports ont montré que l'on ne connaît pas encore les conditions dans lesquelles la chaux azotée agit sur les plantes dans les sols marécageux. Toutes ces questions seront résolues rapidement, comme elles l'ont été pour les autres engrais maintenant que plus rien ne s'oppose à l'emploi pratique de la chaux azotée. Nous savons déjà que la chaux azotée employée en temps voulu, à raison de 200 à 300 kilos par hectare et enfouie avant les semailles, produit un résultat aussi certain que le sulfate d'ammoniaque ou le guano, à la condition toutefois que l'on observe les conditions primordiales qui règlent l'emploi de tous les engrais artificiels (loi du minimum).

Pour ces raisons, je conserve ma façon de voir et je suis convaincu que dans dix ans la fabrication de la calcium cyanamide sera beaucoup plus importante que celle du carbure de calcium destiné à la production de l'acétylène, bien que cette dernière soit appelée à prendre un développement continu et très considérable.

Pour en revenir au gaz acétylène et à ses emplois, il est surprenant qu'il n'ait trouvé qu'une application très limitée dans les laboratoires. Il existe de nombreux laboratoires qui sont situés dans un endroit isolé, qui ne disposent pas du gaz d'éclairage et dans lesquels on se contente d'avoir recours à des moyens de chauffage insuffisants et incommodes, alors que l'acétylène peut se fabriquer très commodément. A beaucoup de points de vue, l'acétylène est très préférable au gaz de houille, d'abord parce qu'il permet d'obtenir une température beaucoup plus élevée et ensuite parce qu'il peut rendre de grands services comme réactif chimique.

L'acétylène convient particulièrement bien pour l'éclairage des laboratoires et il est à recommander d'avoir au moins une pièce éclairée par une flamme brûlant à l'air libre. La couleur blanche de la lumière de l'acétylène est un avantage pour certains travaux et en particulier pour les dosages volumétriques et colorimétriques. Dans un local suffisamment bien éclairé à l'acétylène, ces opérations s'effectuent aussi facilement qu'à la lumière du jour. Cette circonstance constitue un avantage sérieux de l'acétylène sur les autres modes d'éclairage. Birger-Carlson a obtenu de très bons résultats dans ces conditions avec les différents indicateurs employés pour l'alcalimétrie : tournesol, lackmoïde, méthylorange, tropéoline, cochenille, éosine et fluorescéine. Il a obtenu d'aussi bons résultats dans les titrages effectués au moyen du permanganate et de l'iode ainsi que dans le dosage de l'argent ou du chlore suivant la méthode de Mohr et Volhardt. La couleur blanche de la lumière acétylénique est aussi très agréable pour beaucoup d'autres travaux et en particulier pour ceux qui exigent un effort de la vue, l'emploi du microscope, par exemple.

Au début, l'acétylène était peu employée pour le chauffage et ceci pour les raisons principales suivantes : 1° On employait des brûleurs de grosseur et de construction inappropriées ; 2° La pression du gaz était maintenue trop faible ; 3° L'acétylène n'était pas débarrassé de l'hydrogène phosphoré et des autres impuretés et de plus il n'était pas suffisamment desséché.

La construction des brûleurs est un problème difficile et l'on trouve aujourd'hui encore dans le commerce des brûleurs de construction compliquée et défectueuse. En Suède et aux Etats-Unis, où un grand nombre de laboratoires font usage de l'acétylène, on a fait une étude approfondie des appareils de laboratoire construits spécialement pour l'emploi de ce gaz. Birger-Carlson, de Mansbo, a employé avec toute satisfaction pendant des années des brûleurs construits par la maison Koehler et Martini, de Berlin. Il se sert de trois types de becs Bunsen consommant respectivement 13, 25 et 45 litres d'acétylène par heure ; occasionnellement, il utilise aussi des brûleurs triples (120 litres) et des brûleurs quintuples (200 litres), des brûleurs Berthelot, des chalumeaux du type ordinaire, des grilles à combustion pour l'analyse élémentaire, des fours à gaz de Hempel, etc. Tous ces appareils fonctionnent d'une façon remarquable et permettent d'effectuer commodément tous les travaux qui peuvent se présenter au laboratoire.

Le type de brûleur à flamme bleue le plus employé est celui qui consomme 25 litres par heure; il corrrespond au bec Bunsen à gaz d'éclairage de dimension moyenne. Il est parfaitement convenable pour porter les liquides à l'ébullition et suffit dans la majorité des cas pour la calcination des précipités dans le creuset de platine. Les brûleurs consommant 45 litres et les brûleurs à plusieurs flammes sont employés pour faire bouillir de grandes quantités de liquide, pour fondre les substances peu fusibles, etc. Enfin, le brûleurs ne consommant que 13 litres sont réservés pour le chauffage des étuves. On pourrait à la rigueur réaliser ce chauffage au moyen d'un bec à consommation plus élevée ; en effet, un bon brûleur à acétylène peut être plus facilement réglé à différentes hauteurs de flamme qu'un bec à gaz de houille. Mais pour des raisons d'économie, il est préférable de se servir simultanément des trois grosseurs de brûleurs. Au premier abord, il peut sembler très surprenant qu'un bec Bunsen ne consommant que 25 litres d'acétylène par heure puisse remplacer un bec de gaz de houille consommant 5 ou 6 fois plus, mais ce fait est corroboré par l'expérience pratique.

L'effet calorimétrique d'un mètre cube d'acétylène n'est que 2,8 fois plus grand que celui d'un mètre cube de gaz de houille (14000 cal. au lieu de 5000), mais il faut tenir compte des circonstances suivantes :

1° L'acétylène fournit moins de produits de combustion à échauffer que le gaz d'éclairage ;

2° Par suite, la température de la flamme bleue d'acétylène est considérablement plus élevée, et son volume est proportionnellement moins grand.

Il résulte de ces circonstances que l'emploi de l'acétylène entraîne une perte moins grande de chaleur. La température plus élevée et le volume plus grand d'un même poids de produits de la combustion favorisent la transmission de la chaleur de la flamme au corps à échauffer. La chaleur produite par la combustion de l'acétylène est mieux utilisée que celle que fournit la combustion du gaz d'éclairage. Au début, on a éprouvé certaines difficultés à construire des brûleurs qui n'aient pas tendance à brûler en dedans ou à donner une flamme fuligineuse. Cette difficulté a été complètement surmontée en terminant l'extrémité du tube brûleur par une demi-sphère [1].

Cette modification constitue un progrès très important, car il arrive souvent que les brûleurs qui n'en sont pas munis se mettent à brûler en dedans sans cause apparente. Les brûleurs à gaz de houille présentent aussi cette particularité désagréable dès que la pression du gaz s'abaisse de 25 à 30 % au-dessous de la normale. Par contre, les brûleurs à acétylène, construits comme il vient d'être dit, brûlent très régulièrement même lorsque la pression s'abaisse à 14 % environ, soit 20 millimètres d'eau. Un brûleur à acétylène peut être baissé beaucoup plus qu'un bec Bunsen à gaz de houille à la seule condition qu'il soit bien construit.

Cette observation ne se rapporte qu'aux flammes d'acétylène brûlant à l'air libre pour lesquelle l'accès de l'air peut s'effectuer sans aucune difficulté. Si l'arrivée de l'air est gênée, par un manchon à incandescence par exemple, la proportion d'air mélangé à l'acétylène dans l'intérieur du bec lui-même doit être beaucoup plus considérable ; le mélange devient explosible et pour éviter que la combustion, ne se produise dans le bec lui-même, il faut avoir recours à une construction beaucoup plus compliquée. Mais il est complètement inutile de construire les brûleurs à flamme bleue pour laboratoires sur le même modèle que les brûleurs à incandescence par l'acétylène. Les brûleurs de construction aussi compliquée ne peuvent nullement donner satisfaction au laboratoire où ils sont exposés à de nombreuses causes de destruction.

Un brûleur à acétylène bien construit fonctionne normalement avec une pression de gaz de 80 millimètres d'eau ; cependant, il est à recommander d'employer dans les laboratoires une pression d- 150 millimètres. Les becs brûlant normalement sous cette dernière pression peuvent être réglé danse des limites beaucoup plus étendues que ceux qui ne brûlent que sous 80 millimètres. Une pression un peu élevée est d'ailleurs nécessaire au bon fonctionnement des becs à incandescence par l'acétylène, aussi a-t-on tout avantage à construire l'installation pour 150 millimètres de pression.

L'épuration parfaite de l'acétylène possède une importance toute particulière lorsque ce gaz en destiné aux usages d'un laboratoire. L'acide phosphorique qui se forme pendant la combustion de l'acétylène impur attaque fortement les creusets de platine ; leur surface devient d'abord comme cariée, puis le creuset se fend. Au contraire, lorsque le gaz est bien purifié, opération qui ne présente plus aucune difficulté aujourd'hui, les creusets ne sont nullement attaqués. Pour les installations faites dans des laboratoires, l'épurateur de gaz doit être choisi au moins deux fois plus grand qu'à l'ordinaire. En présence de l'hydrogène phosphoré, la flamme ordinairement bleue devient rouge violet ; dès que l'on s'aperçoit de ce changement de couleur qui indique que l'acétylène est impur, on intercale une colonne à dessiccation garnie de masse d'épuration entre le robinet et le brûleur. Cette disposition est conservée jusqu'au moment où l'épurateur principal a été rechargé de masse épurante fraîche.

Avant d'allumer un bec, il faut d'abord ouvrir l'entrée d'air, puis le robinet de gaz ; sans cette précaution, il se forme un gros nuage de fumée noire qui souille tout le laboratoire. En faisant cette opé ration, il faut tenir l'allumette à 8 ou 10 centimètres au-dessus de l'ouverture du brûleur. Si la flamme est directement placée sur cette ouverture, il arrive très souvent que le bec s'allume en dedans. En opérant comme il a été dit, ce cas ne se produit jamais, à moins cependant que le gaz de la conduite- ne contienne déjà une telle proportion d'air qu'il forme un mélange explosible dans le tube du brûleur. Si le bec brûle en dedans, cas qui peut se produire dans des circonstances anormales aussi bien avec l'acétylène qu'avec le gaz d'éclairage, il se dépose une telle quantité de noir de fumée dans le tube que la flamme devient éclairante en raison du carbone divisé que les gaz entraînent. Pour remédier à cet inconvénient, il suffit le plus souvent de donner un choc sur la table avec le brûleur, sinon, il est nécessaire de dévisser le tube du brûleur et de le nettoyer.

La température de la flamme non éclairante de l'acétylène n'est nullement constante, pas plus que

(1) Cette construction a été décrite en détail par Birger Carlson (*Z. f. Calciumcarbid. Fabrikation*, VIII, 155, **1904**) qui donne les raisons pour lesquelles elle est préférable.

celle des autres sortes de gaz. Elle dépend de diverses circonstances, et en particulier de la pression du gaz et de l'excès d'air employé. Plus la quantité d'air mélangé au gaz est considérable, plus le volume de produits de la combustion à échauffer est augmenté, ce qui a pour effet de diminuer la température de la flamme. Lorsque la pression du gaz augmente, la combustion devient plus intense, le volume de la flamme augmente et par suite aussi sa température. D'après les expériences de Le Chatelier, la température maxima de la flamme bleue de l'acétylène, telle qu'elle est fournie par les becs Bunsen ordinaires, est de 2000° environ. Elle est donc sensiblement plus élevée que celle du gaz d'éclairage qui n'atteint que 1700° environ.

Dans la calcination des précipités, la constance de poids peut être obtenue plus rapidement et plus sûrement ; on a rarement besoin d'avoir recours au chalumeau. D'après les essais de Birger Carlson, l'oxalate de chaux est facilement et complètement transformé en chaux par chauffage sur un simple brûleur à acétylène. De même, d'après O. Carlson jeune, le pyrophosphate de magnésie peut être facilement amené à poids constant. D'autres auteurs ont montré que ce mode de chauffage permettait d'effectuer la désagrégation des silicates par le carbonate de soude, l'attaque des minerais d'étain par le soufre et le carbonate de soude, etc., sans qu'il y ait besoin de se servir du chalumeau.

La haute température de la flamme non éclairante de l'acétylène nécessite quelques précautions au cours de son emploi. Cette température étant supérieure au point de fusion du platine, on ne doit pas se servir de flammes trop grandes pour le chauffage des creusets. Les becs les plus convenables sont ceux qui dépensent 25 litres à l'heure ; dans aucun cas on ne doit employer de bec brûlant plus de 45 litres. Si l'on ne néglige pas cette précaution primordiale et que l'on se serve d'acétylène purifié, les creusets de platine sont moins attaqués par l'acétylène que par le gaz de houille. Birger Carlson rapporte l'exemple d'un creuset de platine employé journellement pendant un an et demi pour la calcination du pyrophosphate de magnésie qui n'a pas diminué de poids pendant cet intervalle. On sait qu'au contraire les creusets chauffés au gaz ordinaire pendant cette opération deviennent souvent défectueux.

Les toiles métalliques en laiton ou en cuivre ne peuvent être employées pour protéger les récipients en verre ou en porcelaine d'un chauffage trop brusque, car elles fondent très rapidement ; les toiles en fil de fer sont aussi rapidement attaquées et dans certains cas fondues. Par contre, les toiles métalliques en fer recouvertes d'amiante ou d'une masse de kaolin et de silicate de soude sont d'un bon usage.

Le fond des étuves ne doit pas être en cuivre car il fondrait trop facilement. Le mieux est de poser les étuves en cuivre sur une plaque de tôle de 2 millimètres d'épaisseur qui protège le cuivre d'une surchauffe locale. La formation d'acétylure de cuivre explosif n'est nullement à craindre.

Au point de vue des frais de production, l'acétylène peut parfaitement soutenir la concurrence du gaz de houille. En supposant que le carbure de calcium coûte 31,25 fr. les 100 kilos, le mètre cube d'acétylène revient à 1,15 fr. environ. Un brûleur Bunsen consommant 25 litres par heure dépense donc 2 centimes 9. Pour qu'un bec Bunsen ordinaire, consommant 150 litres de gaz par heure ne dépense pas plus, il faudrait que le gaz d'éclairage ne soit pas payé plus de 0,20 fr. le mètre cube, prix que l'on obtient rarement dans les petites localités. Cette comparaison ne tient pas compte des frais d'amortissement et d'installation ; si l'on en tient compte, l'avantage revient nettement à l'acétylène, car une petite usine à gaz installée pour les besoins d'un établissement industriel coûte beaucoup plus cher de frais de première installation et d'exploitation qu'un générateur d'acétylène.

Il est bon de rappeler qu'en outre l'acétylène convient parfaitement ponr la production de force motrice par combustion dans un moteur.

Accessoirement, l'acétylène constitue un réactif précieux qu'il est commode d'avoir à sa disposition dans tout laboratoire. Les travaux d'Erdmann et de Makouka ont signalé les grands services qu'il peut rendre. Le gaz acétylène ou sa dissolution aqueuse est un réactif caractéristique du palladium ; il sépare quantitativement ce métal de ses dissolutions acides sous forme d'un précipité jaune clair, floconneux, facilement soluble dans l'ammoniaque. Par calcination, ce précipité se transforme en palladium métallique. Le cuivre peut être séparé des métaux qui l'accompagnent : nickel, zinc, cadmium et précipité sous une forme sous laquelle il peut être pesé. Cette circonstance permet de simplifier considérablement les manipulations et d'éviter l'emploi toujours désagréable de l'hydrogène sulfuré. Le nouveau réactif a permis de réduire de plus de moitié le nombre des précipitations par l'hydrogène sulfuré antérieurement nécessaire.

En terminant, je dois encore signaler une autre application de certains produits d'addition de l'acétylène qui a également été indiquée par le professeur Erdmann. Les liquides proposés jusqu'à ce jour pour la séparation des minéraux de différentes densités possèdent généralement les inconvénients suivants : 1° Ils attaquent les minéraux ou les dissolvent ; 2° Ils ont un point d'ébullition trop bas, ce qui entraîne de grandes pertes par évaporation ; 3° Enfin, ils sont difficiles à préparer, et par suite coûteux.

Ces inconvénients disparaissent ou sont réduits au minimum par l'emploi d'un mélange de tétrachlorure et de tétrabromure d'acétylène. Le tétrabromure d'acétylène peut s'obtenir avec une extrême facilité et sans danger d'après les indications d'Erdmann ; il n'est pas encore préparé industriellement, à ma connaissance [1]. Le tétrachlorure d'acétylène possède la densité 1,6 et ne bout qu'à 147° ; le tétrabromure ne distille pas sous la pression ordinaire, sa densité est 3,0. Le mélange de ces deux dérivés halogénés permet de préparer des liquides de densité comprise entre 1,6 et 3,0. Ces mélanges ne se modifient pas par évaporation, car la tension de vapeur des deux constituants est très faible.

Il est à remarquer que le carbure de calcium et l'acétylène ont trouvé de nombreux emplois depuis que leur fabrication industrielle est réalisée, et il n'est pas douteux que l'avenir ne leur réserve encore un vaste champ d'applications.

(1) D'après une communication ultérieure du professeur Precht, le tétrabromure d'acétylène a été préparé depuis plusieurs années dans le laboratoire des salines de Neustassfurt, et c'est ce laboratoire qui a signalé le premier la possibilité de l'utiliser pour la séparation des minéraux.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 janvier 1907. — Etat de l'Académie au 1er janvier 1907.

Sciences mathématiques. Section Ire. Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard (Emile), Appell, Painlevé, Humbert.

Section II. Mécanique. — MM. Lévy (Maurice), Boussinesq, Deprez, Léauté, Sébert, Vieille.

Section III. Astronomie. — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan.

Section IV. Géographie et navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin.

Section V. Physique générale. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Amagat, Gernez.

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Troost, Gautier (Armand), Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

Section VII. Minéralogie. — MM. Gaudry, Bertrand (Marcel), Lévy (Michel), de Lapparent, Lacroix, Barrois.

Section VIII. Botanique. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller.

Section IX. Economie rurale. — MM. Schlœsing, Chauveau, Müntz, Roux, Schlœsing, Maquenne.

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre.

Secrétaires perpétuels. — M. Darboux pour les sciences mathématiques, M. Berthelot pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. de Saulses de Freycinet, Haton de la Goupillière, Cailletet, Laussedat, Carnot (Adolphe), Rouché, Picard (Alfred), Labbé, N... N...

Associés étrangers. — MM. Lord Kelvin, (Sir William Thomson), Lister, Newcomb, Suess, Hooker, Schiaparelli, Koch, Agassiz.

Correspondants. Sciences mathématiques. Section Ire. Géométrie (10). — MM. Schwartz, Klein, Méray, Zeuthen, Mittag-Leffler, Dodekind, Nœther, Volterra, Guichard, Gordan.

Section II. Mécanique (10). — MM. Considere, Amsler, Vallier, Dewelshauvers-Déry, Bazin, Duhem, Zeuner, Hoff (Van't). N... N...

Section III. Astronomie (16). — MM. Lockyer, Huggins, Stephan, Hall, Auwers, Backlund, Gill Backhuyzen (Van de Sande), Christie, André, Baillaud, Hill, Trépied, Weiss, Vogel.

Section IV. Géographie et navigation (10). — MM. Teffé (baron de), Grimaldi (souverain de Monaco), Nansen, Helmert, Colin (le R. P.), Gallieni, Davidson, N.., N.. N...

Physique générale (10). — MM. Crova, Rayleigh, Blondlot, Hittorf, Van der Waals, Michelson, Gouy, Benoist, Lorentz, Crookes (Sir William).

Sciences physiques. Section VI. Chimie (10). — MM. Lecoq de Boisbaudran, Bœyer, Roscoé, Cannizzaro, Ransay, Mendeleef, Fischer (Emile), Sabatier, de Forcrand, Henry

Section VII. Minéralogie (10). — MM. Gosselet, Geikie, Tschermak, Depéret, Rosenbüsch, Péron, Œhlert, Klein. Brögger, Heim.

Section VIII. Botanique (10). — MM. Clos, Grand'Eury, Masters, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasbürger, Warming, Flahaut, Bertrand.

Section IX. Economie rurale (10). — MM. Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, Kulhn, Winogradski, Yermoloff, Tisserand, Fliche, N...

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Fabre, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankester (Ray), Lortet, Maupas, Van Beneden, Metchnikoff, Waldeyer.

Section XI. Médecine et chirurgie (10). — MM. Lépine, Herryott, Engelmann, Leyden (Von), Mosso, Zambaco, Czerny, Baccelli, Calmette, N...

Mémoires de l'Académie. — Le tome XLIX contient : Une *Notice* historique sur Charles Hermite, par M. Darboux. — Un Mémoire de M. L.-E. Bertin, intitulé : Le navire à vapeur sur son cercle de giration ; forces en jeu, angles de dérivé et de déclinaison. — Un travail de M. Berthelot intitulé : Archéologie et histoire des sciences.

Tome L. Mémoire intitulé : « Théorie approchée de l'écoulement de l'eau sur un déversoir à mince paroi », par M. Boussinesq.

Mémoires des savants étrangers. — Tome XXXIII. « Mémoires sur les déplacements à trajectoires sphériques », par M. Emile Borel. Mémoire ayant pour titre : « Essais sur le calcul du nombre des classes de formes quadratiques binaires aux coefficients entiers », par M. Mathias Lesch.

Mémoire sur l'ellipticité du géoïde dans le Tunnel du Simplon, par M. Marcel Brillouin.

Changements survenus parmi les membres depuis le 1er janvier 1906.

Membres décédés Section de physique. — M. Curie, le 19 avril. *Académiciens libres.* M. Bischoffsheim, le 20 mai ; M. Brouardel, le 23 juillet.

Membre élu. Section de physique. — M. Gernez, le 25 juin, en remplacement de M. Curie.

Membres à remplacer. Académiciens libres. — MM. Bischofsheim et Brouardel.

Changements survenus parmi les Correspondants depuis le 1er janvier 1906.

Correspondants décédés. Section de mécanique. — M. Boltzmann, à Vienne, le 5 septembre ; M. Sire, à Besançon, le 12 septembre.

Section d'astronomie. — M. Langley, à Washington, le 27 février, M. Rayet, à Bordeaux, le 14 juin.

Section de géographie et navigation. — M. Bienaimé, à Toulon, le 25 janvier ; M. Oudemans, à Utrecht, le 14 décembre ; M. Normand, au Havre, le 21 décembre.

Correspondants élus. Section d'astronomie. — M. Trépied, à Alger, le 29 février, en remplacement de M. Perrotin, décédé ; M. Weiss, à Vienne, le 18 juin, en remplacement de M. Struve, décédé ; M. Vogel, à Postdam, le 2 juillet, en remplacement de M. Langley, décédé.

Section de physique. — Sir William Crookes, à Londres, le 12 février, en remplacement de M. Bichat, décédé.

Section de minéralogie. — M. Albert Heim, à Zurich, le 26 février, en remplacement de M. de Richtoffen, décédé.

Correspondants à remplacer. Section de mécanique. — M. Boltzmann, à Vienne, décédé le 5 septembre 1906 ; M. Sire, à Besançon, décédé le 18 septembre 1906.

Section d'astronomie. — M. Rayet, décédé à Bordeaux, le 14 juin 1906 ; M. Normand, au Havre, décédé le 21 décembre 1906.

Section d'économie rurale. — M. Laurent, à Gembloux, décédé le 20 février 1904.

Section de médecine et chirurgie. — Sir J.-S. Burdon-Landerson, à Oxford, décédé en 1905.

— Sur la distillation des alliages d'argent et de cuivre, d'argent et d'étain, d'argent et de plomb. Note de MM. Henri Moissan et Tosio Watanabe.

Il résulte de cette note que le point d'ébullition du cuivre est plus élevé que celui de l'argent, que plus la distillation est longue, plus l'alliage restant s'enrichit en cuivre. L'étain bout à une température plus élevée que l'argent ; mais le plomb distille plus vite que l'argent.

M. Janssen annonce que M. Milan Stefanik, missionnaire de l'Observatoire de Meudon et du Bureau des Longitudes est arrivé à Ura Tubi (Russie d'Asie), point où la mission s'est fixée pour l'observation de l'éclipse du 13 de ce mois.

— M. le Ministre de l'Agriculture invite l'Académie à lui désigner un de ses membres qui devra faire partie du Conseil supérieur d'Agriculture.

— Résultats des mesures micrométriques faites lors de l'Eclipse du 30 août 1905, à Roquetas et à Saint-Genis-Laval. Note de M. Jean Merlin.

— Sur un Théorème de Heine et un Théorème de Borel. Note de M. Schœnflies.

— Sur les turbines à axe flexible. Note de M. Lecornu.

— Sur la théorie des propriétés magnétiques du fer, au delà de la température de transformation. Note de M. Pierre Weiss.

— Mesures du degré radiochromométrique par le voltmètre électrostatique sur l'utilisation en médecine des rayons de Roentgen. Note de M. J. Bergonié.

— Sur le spectre de phosphorescence ultra-violet des fluorines. Variations du spectre de phosphorescence d'un même élément dans un même diluant. Note de MM. G. Urbain et C. Scal.

Le spectre de phosphorescence d'un élément dans un diluant consistant ne saurait être considéré comme un bloc invariable. Un élément possède plusieurs spectres de phosphorescence comme il possède plusieurs spectres de gaz (flamme, arc, étincelle) qui peuvent apparaître simultanément avec des éclats variables suivant les circonstances de l'excitation.

Ces spectres sont profondément modifiés par la dilution, comme le sont également les spectres de gaz. Il existe ainsi une grande analogie entre les variations des spectres de phosphorescence et celles des autres spectres, et il semble bien difficile d'admettre que les variations spectrales d'un même élément soient dues exclusivement à des dissociations successives des particules élémentaires. Ces dernières paraissent plutôt avoir divers modes de vibration correspondant chacun à un système de raies.

— Chloruration, en Chimie organique, en présence du chlorure Thalleux. Note de M. V. Thomas.

On peut obtenir des dérivés chlorés de la série aromatique en substituant le chlorure thalleux au chlorure ferrique indiqué il y a quelques années (*C. R.*, t. CXXVI, p. 1221, t. CXXVII, 1898, p. 184 pour la chloruration des carbures aromatiques ou de leurs dérivés halogénés.

— Sur la réduction alcaline de la para et de la métanitrobenzophénone. Note de M. P. Carré.

La réduction par le zinc et la soude caustique des nitrobenzophénones méta et para. ne peut être complète sans qu'il se produise en même temps une altération de la fonction cétonique. La paranitrobenzophénone fournit par cette réaction un mélange de p-azo et p-azoxybenzophénone, la métanitrobenzophénone fournit la m-azoxybenzophénone. Ces résultats présentent une certaine analogie avec ceux qui ont été observés, dans la réduction des alcools méta et paranitrobenzyliques sous l'influence de la soude alcoolique.

— Sur l'emploi de la lumière polarisée pour la recherche microscopique des amidons composés du riz, du maïs dans la farine de froment. Note de M. G. Gastine.

— Le fluor dans les eaux minérales. Note de M. S. Carles.

L'auteur a remarqué que quatre eaux seulement étaient mentionnées comme contenant du fluor à l'état de traces, de plus les contradictions qui existent au sujet de certaines d'entre elles l'ont amené à rechercher le fluor dans un grand nombre d'eaux minérales. Il a constaté la présence de cet élément dans la grande majorité des échantillons examinés. Pour rechercher le fluor, quelques litres d'eau sont évaporés au dixième et le résidu alcalin est additionné d'acétate acide de chaux. Le précipité lavé et calciné, additionné d'acide sulfurique, grave le verre à froid et à chaud.

Croissances artificielles. Note de M. Stéphane Leduc.

Nous ne mentionnerons de cette note que le fait suivant : c'est que la forme est caractéristique du milieu où elle s'est développée ; les chlorures de sodium et de potassium donnent des croissances vermiformes, le nitrate de potassium des épines, le chlorure d'ammonium des chatons. Cela n'a rien qui

puisse surprendre, car toutes les substances ne sont pas également osmotiques et la pression qu'elles produisent n'est pas la même pour toutes. En outre, faisons remarquer que les plantes et les animaux qui vivent dans l'air affectent des formes différentes, et cependant le milieu est le même.

— Influence de la température et du degré hygrométrique ambiant sur la conservation des œufs. Note de M. DE LOVERDO.

— Sur les Annélides Polychètes rapportées par la mission antarctique française. Note de M. Ch. GRAVIER.

— L'origine du centrosome. Note de M. J. KUNSTLER.

— La régulation du cycle nycthéméral de la température et son inversion chez les personnes qui veillent. Note de MM. TOULOUSE et PIÉRON.

— Sur les terrains crétacés de l'atlas occidental marocain. Note de MM. KILIAN et Louis GENTIL.

— Sur la valeur des éléments magnétiques à l'observatoire du Val-Joyeux, au 1er janvier 1907. Note de M. Th. MOUREAUX.

— M. FERBER adresse une Note sur les hélices propulsives.

— MM. TROUCALAS et VLAHAVAS adressent deux Notes intitulées : « Sur les hélices de propulsion, et étude comparative des hélicoptères et des aéroplanes ».

Séance du 14 janvier. — Comparaison entre les phénomènes chimiques déterminés par un échauffement résultant de causes purement calorifiques et ceux dus à un échauffement produit par des actions électriques. Note de M. BERTHELOT.

Toujours la mouche de coche. Il faut bien avoir l'air d'exister toujours au point de vue scientifique pour que la Commission du budget de la Chambre ne supprime pas la maison de campagne de Meudon où, depuis 25 ans, M. Marcelin Berthelon se fait héberger aux frais du pays. Les 40 000 francs par an que l'on économiserait permettraient de secourir des vieillards plus intéressants que l'ancien protégé de la princesse Mathilde qui fit créer pour lui, en 1863, la chaire du Collège de France que l'on refusait à Würtz. L'Empire n'avait pas l'habitude de créer des places pour ses ennemis.

— Sur les prétendues plantes artificielles. Note de M. Gaston BONNIER.

Dans cette note, M. Bonnier rappelle les travaux de Traube, Pfeffer, Tammann sur les formes présentées par certains précipités métalliques, et fait remarquer que bien avant M. Stephane Leduc, les savants cités ci-dessus avaient obtenu des arborescences semblables à celles de ce dernier.

— Sur la huitième campagne de la Princesse Alice II. Note du Prince DE MONACO.

— M. Maurice LÉVY fait hommage à l'Académie de la troisième édition de la premièrs partie de son ouvrage : « La statistique graphique et ses applications aux constructions ».

— La Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place d'académicien libre, vacante par suite du décès de M. Raphaël Bischoffsheim, est composée de MM. Bouquet de la Grye, H. Poincaré, A. de Lapparent, Bouvier, Cailletet et Alfred Picard.

— M. MÜNTZ est proposé pour la place laissée vacante, dans le Conseil supérieur de l'Agriculture, par le décès de M. Dehérain.

— M. HINRICHS demande l'ouverture d'un pli cacheté accepté dans la séance du 14 décembre 1891, et inscrit sous le n° 4748.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, renferme une Note intitulée : « Sur la composition des éléments chimiques ».

— Sur les points critiques des fonctions inverses. Note de M. HURWITZ.

— Sur les points critiques d'une classe de fonctions. Note de M. Georges REMOUNDOS.

— Sur les potentiels d'un volume attirant dont la densité satisfait à l'équation de Laplace. Note de M. Tommaso BOGGIO.

— Sur le mouvement des liquides à grande vitesse par conduites très larges. Note de M. MERCZYNG.

— Sur l'importance de l'épaisseur du bord antérieur de l'aile de l'oiseau dans le vol à voile. Son application aux aéroplanes. Note de M. E. SEUX.

— Nouvel appareil de télémécanique sans fil. Note de M. GABET.

— Sur le calcul exact des poids moléculaires des gaz. Note de M. Daniel BERTHELOT.

— Sur un sulfate de chrome dont l'acide est totalement dissimulé et sur l'équilibre des dissolutions chromiques. Note de M. Albert COLSON.

L'action du gaz sulfureux sur l'anhydride chromique dissous a donné un sel vert dont la formule est $Cr^2(SO^4)^3$ d'après l'analyse et la cryoscopie et dans lequel trois radicaux SO^4 sont dissimulés à 1/8 près. Il est possible d'isoler à l'état solide un sel vert dont les trois radicaux sont totalement dissimulés et de montrer son identité avec le sel précédent longuement desséché dans le vide. Pour cela, on dissout dans l'eau les écailles vertes, cassantes, qne l'on vend sous le nom de sulfate de chrome, généralement il convient d'ajouter un peu d'acide pour donner à la dissolution la composition du sulfate $Cr^2(SO^4)^3$. Cette dissolution, après avoir été exposée plusieurs mois à la lumière solaire, est soumise à l'évaporation spontanée dans un cristallisoir, puis on reprend par l'alcool à 75 °/0. Le sel violet insoluble est séparé des sels verts solubles, on achève la séparation par addition d'une notable proportion d'alcool absolu. Il se produit une couche huileuse qui donne des cristaux répondant à la formule $OCr^4(SO^4)^5 + 18H^2O$. La liqueur alcoolique évaporée dans le vide et le résidu étant laissé un mois dans le vide sec abandonne des cristaux ayant pour formule $Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$ différente du sel vert préparé à chaud par M. Recours. Ce sel ne donne presque pas de précipité par le chlorure de baryum ; l'acide sulfurique est donc presque en totalité dissimulé dans les dissolutions récentes ; mais peu à peu l'acide devient précipitable en plus grande proportion par la baryte.

Une dissolution froide de sulfate chromique en équilibre ne contient donc pas uniquement un sel violet et un sel vert. Elle renferme des sels verts différents, savoir : les deux composés ci-dessus, aux-

quels il faut joindre le sulfate $Cr^2SO^4(OH)^2(SO^4H)^2$ qui, lui-même, se transforme en sel violet. Si bien qu'à la longue l'équilibre s'établit entre ces quatre sels. Il s'agit ici de solutions froides dont la température n'a jamais dépassé 30°. L'équilibre des dissolutions chaudes est tout différent, puisque l'intervention de la chaleur provoque la mise en liberté d'acide libre avec condensation du sel chromique.

— Teinture et ionisation. Note de M. Léo Vignon.

La dissociation électrolytique possède une influence dans la teinture directe en un bain. L'ionisation des matières colorantes est fortement accusée par la dilution (sauf pour l'acide picrique), mais surtout par l'élévation de température. Or, ces conditions se trouvent remplies dans les opérations de teinture qui s'effectuent d'ordinaire en solutions très diluées et à des températures plus ou moins voisines de 100°.

— Action du chlorure de silicium sur le chrome. Note de M. Em. Vigouroux.

Le chlorure de silicium agissant sur le chrome métallique, à une température voisine de 1 200°, attaque ce dernier en le transformant en Cr^3Si^2.

— Sur un nouveau siliciure de manganèse décrit par M. Gin. Note de M. Paul Lebeau.

D'après M. Lebeau, le siliciure obtenu par M. Gin serait un corps impur et, par conséquent ne constituerait pas un siliciure nouveau, mais serait plutôt du siliciure $SiMn^2$ impur.

— Appareil continu pour la préparation de l'oxygène pur, utilisable dans l'analyse organique. Note de MM. Seyewetz et Poizat.

La réaction qui produit l'oxygène est basée sur l'action du permanganate de potassium sur l'eau oxygénée. On fait une solution contenant 25 grammes de permanganate, 500 centimètres cubes d'eau, 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et, d'autre part, on mesure 500 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes. L'appareil est disposé de manière à ce que le permanganate s'écoule peu à peu dans l'eau oxygénée et que le dégagement d'oxygène soit régulier. On obtient, avec la proportion ci-dessus, 10 litres d'oxygène pour 500 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes.

— Etude d'un cas d'isomérie parmi les combinaisons oxoniennes de Grignard et Bœyer. Note de M. Tschelinzeff.

On peut attribuer aux complexes formés par l'éther et les composés organomagnésiens considérés comme des combinaisons oxoniennes, soit la formule

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! O \!<\! \begin{matrix} X \\ MgR \end{matrix}$$

indiquée par Bœyer, soit la formule

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! O \!<\! \begin{matrix} R \\ MgX \end{matrix}$$

proposée par Grignard. Or, l'on excepte l'action des éthérates organomagnésiens sur l'oxyde de méthyle, qui peut recevoir diverses interprétations, on constate que tous les faits militent en faveur de la première et contre la seconde. L'interprétation de Bœyer permet de prévoir des isomères intéressants au point de vue théorique et caractérisés par la structure suivante :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! O \!<\! \begin{matrix} X \\ MgR' \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!>\! O \!<\! \begin{matrix} X \\ MgR \end{matrix}$$

R désigne le radical C^2H^5 et R′ un radical tel que $C^3H^7C^4H^9C^5H^{11}$ et C^6H^5. L'étude thermochimique des composés ainsi obtenus conduit à des différences trop faibles pour qu'il soit possible de formuler une conclusion quelconque sur l'isomérie des composés prévus. Mais la réaction de décomposition par l'eau et les produits qui en résultent démontrent que les composés éthéroorganomagnésiens peuvent se présenter sous des formes isomériques suivant la nature des corps ayant servi de point de départ.

— Le superoxyde de la méthyléthylcétone. Note de M. Pastureau.

Dans un matras de 2 litres, on mélange en refroidissant : 800 centimètres cubes d'eau oxygénée du commerce à 2,5 gr. de H^2O^2 °/₀ ; 400 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,84 ; au mélange bien refroidi on ajoute 40 grammes de méthyléthylcétone. Le superoxyde formé vient à la surface, c'est une huile à odeur très agréable, parfaitement stable à la température ordinaire, mais très explosif quand on le chauffe au-dessus de 100°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. D à 15° = 1 042. Sous l'influence de l'hydrogène naissant à froid, ce superoxyde régénère la méthylcétone. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, il produit une explosion. L'acide sulfurique étendu le décompose en méthyléthylcétone et méthylcétol. Le brome le transforme en méthyléthylcétonetétrabromée.

— Sur les cétones β-chloréthylées et vinylées acycliques. Méthode de synthèse des 4-alcoylquinoléines. Note de MM. E. Blaise et Marie.

On peut préparer facilement les bases quinoléiques en chauffant au bain-marie, 1 molécule d'une cétone β-chloréthylée avec 2 molécules d'aniline en milieu alcoolique. Il est intéressant de remarquer que, dans ce cas, le seul agent de cyclisation et de déshydrogénation est le chlorhydrate d'aniline qui prend

naissance. En effet, la β-anilinoéthyléthylcétone pure, par exemple, chauffée avec du chlorhydrate d'aniline, donne la base quinoléique correspondante. Cette méthode de synthèse conduit aux 4-alcoylquinoléines pour la préparation desquelles on ne connaît jusqu'ici aucun procédé.

La fixation des amines phénoliques sur la double liaison des cétones vinylées présente un certain intérêt à un autre point de vue. Elle conduit à donner au mécanisme de formation des bases quinoléiques par la méthode de Skraup une interprétation différente de celle qui est classique aujourd'hui.

$$C_6H_4\begin{cases} -\,C-H \ (\text{H} \text{ — } CH=CH) \\ -\,C\diagdown Az = CH \end{cases} \longrightarrow \text{(noyau quinoléique)}-Az$$

Un tel mécanisme n'est pas admissible, car, en condensant l'aldéhyde crotonique avec l'aniline dans les conditions de la méthode de Skraup, on devrait obtenir la 4-méthylquinoléine. Or, c'est, au contraire, la 2-méthylquinoléine ou quinaldine, qui prend naissance. Comme la fixation des amines phénoliques sur la double liaison des cétones vinylées se produit même en milieu acide, il y a lieu de substituer le mécanisme suivant à celui qu'on donne généralement :

$$CH^2 = CH - CHO \longrightarrow C^6H^5 - AzH - CH^2 - CH^2 - CH = Az - C^6H^5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C^6H^4 \begin{cases} CH = CH \\ \quad\;\; | \\ Az = CH \end{cases} + C^6H^5 - AzH^2 + H^2$$

Ce mécanisme est tout à fait analogue, dans ses grandes lignes, à celui qu'ont indiqué Dœbner et Miller au sujet de leur méthode de préparation des bases quinoléiques.

— Sur un procédé permettant de détruire les larves dans les plantations d'arbres. Note de M. Eberhardt.

L'auteur indique, lorsque ce sont des branches qui sont atteintes, de mettre à nu les galeries formées par le ver et de laver avec un liquide constitué par formol, 110 ; glycérine, 40 ; eau, 850. Si le tronc est attaqué, on injecte dans la galerie, sans l'ouvrir, un mélange de formol, 180 ; glycérine, 60 et eau, 760, qui tue le ver sans nuire au végétal.

— Nouvel antilope de la vallée de l'Ituri : *Cephalophus iturensis*, nov. sp. Note de MM. Maurice de Rotschild et Henri Neuville.

— Sur les *Liriopsidæ*, crustacés isopodes (Epicarides), parasites des Rhizocéphalés. Note de M. Maurice Caullery.

— Une précaution à prendre lors de l'observation des couleurs. Note de M. Fortin.

— Sur l'Aptien, le Gault et le Cénomanéen et sur les caractères généraux du Crétacé inférieur et moyen de l'Atlas occidental marocain. Note de MM. W. Kilian et Louis Gentil.

— Sur les rapports entre les terrains tertiaires et les roches volcaniques de l'Anglona (Sardaigne). Note de M. Deprat.

— Sur les tremblements de terre calabrais du 3 septembre 1905. Note de M. Mercalli.

Séance du 21 Janvier. — Projet de classification des matières qui constituent la sismologie actuelle. Note de M. G. Bigourdan.

— Sur une mission du commandant Chaves en Afrique. Note du prince de Monaco.

— Sur la résistance et équilibre élastique des tubes frettés. Note de M. Jacob.

— M. Jean Charcot prie l'Académie d'accorder son approbation à une nouvelle expédition antarctique et de nommer une commission pour élaborer et discuter le programme des recherches scientifiques qu'il désire entreprendre.

— M. le sénateur américain, Charles-H. Prouty, à l'occasion du second centenaire de la naissance de Franklin, envoie à l'Académie une adresse et différents objets.

— M. le Secrétaire perpétuel signale le fascicule 1 (Mammifères) des *Décades zoologiques* de la mission scientifique permanente d'exploration en Indo-Chine ; six fascicules de l'ouvrage relatif à l'Expédition antarctique française (1903-1905), commandée par Jean Charcot.

— Dépêche envoyée de Tachkent par M. Milan Stefanik, annonçant que le temps n'a pas permis de faire des observations.

— M. Janssen annonce qu'il a reçu également une dépêche confirmant que l'éclipse n'a pu être observée.

— Sur l'approximation des fonctions par des suites trigonométriques limitées. Note de M. Maurice Fréchet.

— Sur les hélices de propulsion. Note de MM. P. Tsaucalas et J. Vlahavas.

— Sur les hélices propulsives. Note de M. Ferber.

— Mesures du phénomène de Zeeman sur les raies bleues du zinc. Note de MM. P. Weiss et A. Cotton.

— Sur les modifications solides subies dans un champ magnétique par les bandes d'absorption des cristaux de tysonite. Note de M. Jean Becquerel.

— Sur la préparation de l'hélium pur par filtration des gaz de la clévéite à travers une paroi de silice. Note de MM. Adrien Jacquerod et Louis Perrot.

L'hélium diffuse avec facilité à travers une ampoule de silice portée à haute température. En outre, la silice est parfaitement imperméable aux autres gaz, à l'exception de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, jusqu'à la température de 1 067°. On peut donc faire diffuser de l'hélium à travers une ampoule de silice chauffée vers 1 100°, l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont brûlés au moyen d'oxygène mêlé à l'hélium. Cependant, il est à remarquer que le spectre de l'hélium donne toujours des raies très faibles d'hydrogène qu'il est difficile d'éliminer d'une manière absolue.

— Absence de nutrition dans la formation des plantes artificielles de Leduc. Note de MM. Charrin et Goupil.

Le bruit fait autour des expériences déjà connues de M. Leduc et surtout l'interprétation donnée aux faits constatés ont provoqué de nombreuses réfutations. MM. Charrin et Goupil ont cru devoir apporter leur contribution dans ce tournoi d'un nouveau genre. Ils ont essayé de démontrer qu'il n'y avait pas nutrition, et les expériences qu'ils ont entreprises à ce sujet ont parfaitement établi que ces fameuses plantes artificielles de M. Leduc ne se nourrissaient pas. Il faut espérer que maintenant la cause est entendue et que l'on n'entendra plus parler de ces pseudoplantes.

— Sur le mécanisme de synthèse des dérivés quinoléiques. Note de M. L.-J. Simon.

Soit la molécule azotée représentée par le symbole général :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} R - CH - AzH - R' \\ \qquad | \\ A - CH - \quad CO - B \end{array}\right. \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} R - CH - AzH - R' \\ \qquad | \\ A - \; C = C(OH) - B \end{array}$$

dans lequel R' représente un radical aromatique tel que C^6H^5 ou $C^{10}H^7$. L'élimination d'une molécule d'eau entre l'oxhydrile énolique et un atome d'hydrogène du noyau aromatique fournit un dérivé déhydroquinoléique. Par déhydrogénation, on a finalement le dérivé quinoléique.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C(B) = C - A \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH - R \\ AzH \diagup \end{array} \right. \qquad\qquad C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C(B) = C - B \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C - B \\ Az \,/\!\!/ \end{array} \right.$$

On peut, pour expliquer la genèse de la molécule azotée (1), étendre aux combinaisons non saturées, le mécanisme de l'aldolisation, alors on aura les équations suivantes :

$$R - C \begin{array}{l} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{array} + CH^3 - R' = R - CHOH - CH^2R'$$

$$R - C \begin{array}{l} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{array} + AzH^2 - R' = R - CHOH - AzH - R'$$

puis, par départ d'eau, il en résultera les dérivés suivants :

$$R - CH = CH - R'$$
$$R - CH = Az - R'$$

Maintenant appliquons à une molécule de ce genre le même mécanisme qu'à l'aldéhyde d'où il provient : la double liaison se rompt ; un atome d'hydrogène provenant d'un autre corps carboné ou azoté se fixe sur un des atomes de la double liaison et le reste de la molécule se fixe sur l'autre atome. Cette assimilation des groupes C = C et C = Az au groupe C = O n'est pas nouvelle, au moins pour le dernier cas, explicitement énoncée par Miller et Plöchl (1896), à propos de la question qui nous occupe. Dès lors, on est conduit, entre autres modes de genèse de la molécule (1) aux deux suivants.

$$R - CH = Az - R' + A - CH^2 - CO - B$$

$$\begin{array}{l} R - CH + AzH^2 - R' \\ \qquad \| \\ A - \; C \; - CO - B \end{array}$$

Ces deux modes expliquent les synthèses de Dœbner et Muller, de Dœbner, de Simon et Mauguin, enfin celles de Skraup, Bœyer, Blaise et Maire. Toutefois, elles ne comprennent pas tous les modes possibles de synthèse de la molécule (1). Enfin, la cyclisation de la substance fondamentale peut s'effectuer parfois dans un sens différent de la formation des dérivés quinoléiques. Dans le cas où $B = CO^2C^2H^5$ et $A = H$ ou $C^2CO^2H^5$ la condensation peut avoir lieu entre $CO^5C^2H^5$ et AzH par perte d'une molécule d'alcool et l'on obtient alors les dérivés de la cétopyrrolidone (Schiff et Bertini, Simon et Conduché).

Si l'on considère une molécule plus générale encore que celle indiquée au début de cette note

$$\begin{array}{l} R \\ \quad > C - AzH - R' \\ R_1 \quad | \\ A - CH - CO - R \end{array}$$

on peut rappeler son intervention, en particulier, dans l'action des amines sur l'acide pyruvique ou ses éthers, soit pris isolément, soit en présence de l'éther oxalacétique (Bœttinger, Simon) qui conduit, suivant les cas, à des dérivés quinoléiqnes ou cétopyrrolidoniques.

— Sur les conditions de stabilité des carbylamines. Note de M. H. GUILLEMARD.

Lorsque l'on cherche à alcoyler les carbylamines, celles qui tendent à se former peuvent, d'une part, disparaître en se combinant aisément aux agents d'alcoylation qui leur donnent naissance, si elles ne s'isolent pas à l'état de combinaison stable avec le cyanure, et, d'autre part, elles s'isomérisent aisément sous l'action de la chaleur après avoir donné naissance à un composé intermédiaire qui peut être soit leur combinaison avec un cyanure, soit un polymère, apte lui-même à se changer en nitrile. Il est donc à prévoir qu'on n'obtiendra de la carbylamine dans l'alcoylation d'un cyanure que, si ce dernier peut donner, dans les conditions de la réaction, une combinaison stable avec la carbylamine naissante ; dans tous les autres cas, on obtiendra soit un dérivé de la carbylamine, toujours impropre à la régénérer, soit un simple nitrile.

— Synthèses de dérivés du cyclohexane : 3.3 = diméthyl et 3.3.6 = triméthylhexanones. Note de M. BLANC.

Par distillation du sel de calcium de l'acide ββ-diméthyl ou mieux de son anhydride que l'on obtient au moyen de l'anhydride acétique, il se forme de la diméthylcyclohexanone :

CH³ CH³
C
CH² — — CH²
CH² — — CO
CH² — O
CO

→

CH³ CH³
C
CH² — — CH²
CH² — — CO
CH²
+ CO²

Cette hexanone est identique à celle obtenue par Leser en partant de l'acétylcyclométhylhepténone et de la potasse aqueuse. Réduite par le sodium et l'alcool absolu, elle est convertie en un alcool identique à celui préparé par Crossley et Renouf au moyen de la 1-1 : diméthyldihydrorésorcine.

L'acide ββε-triméthylpimélique conduit de même à la triméthylcyclohexanone (ββε) dont la constitution est très voisine de la pulénone de Wallach et Kempe.

CH³ CH³
C
CH² — — CH²
CH² — — CO
CH — CH³

3, 3, 6-Triméthylhyclohexanone.

CH³ CH³
C
CH² — — CO
CH² — — CH²
CH — CO

Pulénone.

Cette cétone est un liquide mobile d'une forte odeur de menthone, elle bout à 186°, sa semicarbazone fond à 170° sur le mercure.

— Synthèse de l'érythrite naturelle. Note de M. LESPIEAU.

L'action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine donne la butène-olide.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH = CH - CO \\ \lfloor\underline{\qquad\qquad\qquad\qquad} O \end{array}$$

Ce dernier donne ensuite la lactone érythronique par fixation de deux oxhydriles.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CHOH - CHOH - CO \\ \lfloor\underline{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad} O \end{array}$$

Corps sans action sur la lumière polarisée. Cependant on parvient à séparer de cette lactone une lactone lévogyre. Pour cela on transforme la lactone en érythronate de brucine, et on isole ainsi des composés dont le pouvoir rotatoire varie de — 25,3 à 34°. La lactone inactive est hydrogénée au moyen de l'amalgame de sodium, et le produit obtenu est identique avec l'érythrite naturelle.

— Sur la symbiose du figuier et du blastophage. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Sur la présence du méthanal (aldéhyde formique) dans les végétaux verts. Note de M. Kimpflin.

L'auteur a mis en évidence la présence du méthanal chez les plantes vertes en introduisant dans la feuille au moyen d'un tube capillaire une solution concentrée de bisulfite de sodium contenant un excès de méthylparamidométacrésol. Des coupes effectuées sur la partie injectée de la feuille ont montré la présence d'un précipité rouge dû à l'action du méthanol sur le méthylparaamidométacrésol. Thévenon avait déjà indiqué le méthylparaamidophénol comme réactif du méthanol que forme avec ce corps une coloration rouge.

— Sur les substances actives du Tephrosia Vogelii. Note de M. Hanriot.

Le Tephrosia Vogelii et diverses autres espèces sont employées pour la pêche par les indigènes de Madagascar et de la Côte Est de l'Afrique. La plante écrasée et mise en paquets est placée dans des étangs ou des cours d'eau peu rapides et au bout de quelque temps le poisson, paralysé par l'effet de la plante monte à la surface où on le prend à la main. La plante fraîche est plus active que la plante sèche. Elle fournit une sorte d'huile essentielle, le *tephrosal* répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$ et se polymérisant rapidement; dans le vide il commence à distiller vers 60° (H = 0,02). Un autre corps, la téphrosine, a été retiré de l'extrait alcoolique de la plante ; il cristallise en petits prismes brillants fusibles à 187°. Il n'est pas azoté et répond à la formule $C^{31}H^{26}O^{10}$, ce n'est pas un glucoside. Des légumineuses et même un *Tephrosia* ont déjà fourni des principes analogues toxiques pour les poissons. On peut citer la Timboisie de Pfaff retirée du *Timbo*, mélange de *Tephrosia toxicoria* et de *Paullinia pinnata*, la derride et la pachyrizide isolées par Van Sillerold du *Derris elliptica* et du *Pachyrizus Angulatus*. Voici un tableau comparatif de ces corps.

Téphrosine $C^{31}H^{26}O^{10}$	Timboïne $C^{34}H^{32}O^{10}$	Derride $C^{33}H^{30}O^{10}$	Pachyriziel $C^{30}H^{24}O^{10}$
Fond à 187° Très peu soluble dans l'éther Insoluble dans les alcalis	Fond à 83° Soluble dans l'éther	Fond à 73° Soluble dans l'éther Soluble dans les alcalis	Fond à 81° Très soluble dans l'éther Soluble dans les alcalis

La téphrosine serait l'homologue supérieur de la pachyrizide.

— Formation de l'huile essentielle dans une plante vivace. Note de MM. Charabot et Laloue.

— Action pharmacodynamique d'un nouvel alcaloïde contenu dans la racine de valériane fraîche. Note de M. J. Chevalier.

L'auteur a isolé de la racine de valériane fraîche un alcaloïde qui a une action énergique sur le bulbe et la moelle allongée.

— Sur la formation du squelette chez les Hexacoralliaires à polysier. Note de M. Armand Krempf.

— Sur la part qui revient à la branche anastomotique du spinal dans les propriétés physiologiques du pneumogastrique, au pneumospinal. Note de MM. F. X. Lesbre et F. Maignon.

L'évolution des Cérithides dans l'Eocène moyen et supérieur du bassin de Paris. Note de M. Jean Boussac.

— M. Charlton Bastian adresse une note : Sur l'origine *de novo* des bactéries ; bacelli, vibriones, micrococci, torube et moisissures dans certaines solutions salines préalablement surchauffées, contenues dans des éprouvettes hermétiquement scellées.

Séance du 28 janvier. — Sur la constitution minéralogique du dôme récent de la montagne Pelée. Note de M. A. Lacroix.

— La supériorité de la dépense énergétique inhérente à l'alimentation carnée par rapport à la dépense qu'entraînent les régimes où prédominent les aliments à composition ternaire. Conséquences au point de vue de la théorie générale de l'alimentation. Note de M. A. Chauveau.

L'auteur arrive aux conclusions suivantes dont l'intérêt n'échappera à personne : 1° Quand on part

de la valeur de l'oxygène absorbé dans les échanges respiratoires pendant l'abstinence, on constate que le régime viande-sucre n'accroît que peu cette valeur. Le régime viande-saindoux l'augmente davantage. Enfin l'accroissement de l'absorption de l'oxygène devient considérable avec le régime exclusif de la viande; 2° l'utilisation des aliments dans l'organisme, c'est-à-dire leur digestion, leur absorption, leur assimilation, entraîne une surconsommation d'oxygène, indicative d'un accroissement de la dépense énergétique de l'économie animale : accroissement faible avec les hydrates de carbone, plus accentué avec les graisses et marqué, avec les albuminoïdes, au coin d'une indéniable et écrasante supériorité. De plus, la similitude des deux courbes de cet accroissement éloigne toute idée d'une utilisation quelconque, pendant le travail de la prétendue suractivité que provoquerait, dans le système musculaire, l'exploitation du potentiel-albumine de l'alimentation carnée. Dans les deux états de repos et de travail, le surcroît de dépense énergétique qu'entraîne cette exploitation se présente avec les mêmes caractères d'apparente stérilité, c'est-à-dire sans rapport aucun avec un surcroît quelconque de travail organique intime, perceptible à nos moyens d'investigation. On ne remarque même pas les plus faibles apparences d'un tel surcroît d'activité intérieure. La supposition qui en a été faite n'est donc pas justifiée. Et, comme il est antiscientifique d'admettre, même temporairement, qu'une dépense d'énergie puisse être inutile, il faut chercher ailleurs la *cause nécessaire* du *fait nécessaire* de la supériorité de la dépense énergétique qu'entraîne l'assimilation de la ration exclusivement carnée.

Quelle que soit cette cause, il est évident qu'elle ne saurait s'accorder avec le principe simpliste de l'*isodynamisme* tel qu'il a été formulé par Rubner. La constatation purement empirique du fait que cette cause aura à expliquer ne permet pas de laisser à ce principe dans la *théorie de l'alimentation* la place qu'il y occupe encore. On n'a plus le droit de se soustraire à l'obligation d'accepter la signification qu'emporte avec elle la constatation du surplus de dépense attaché à l'usage de l'alimentation carnée, au point de vue des principes généraux de l'énergétique biologique. Cette constatation dit très clairement que *pour répondre aux besoins d'énergie de tous les travaux physiologiques de l'organisme, y compris ceux qu'active ou modère la température du milieu extérieur, les potentiels alimentaires, dans le milieu intérieur, ne se brûlent pas directement sous leur forme première, en quantités inversement proportionnelles* à leur chaleur de combustion.

Rien ne saurait prévaloir contre cet enseignement unanime des faits par lesquels il a été constaté qu'au point de vue énergétique, le *potentiel graisse est un peu moins avantageux que le potentiel sucre et que le potentiel albumine est beaucoup plus onéreux que les deux autres*.

— Sur la propagation des quasi-ondes de choc. Note de M. P. Duhem.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie de la première partie du tome II de ses *Leçons de mécanique céleste*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant :

« Grand Lodge of Pensylvania F et A. M. Memorial volume. Franklin bicentenary celebration ».

— Recherches sur l'orbite de la comète 1819, IV (Blanpain) et sur la possibilité de la capture de cet astre par Jupiter. Note de M. F. Lagarde.

— Sur les coefficients du développement de la fonction perturbatrice. Note de M. A. Lambert.

— Sur les fonctions sphériques et leurs multipèdes. Note de M. Emile Wœlsch.

— Sur la représentation par points alignés de l'équation d'ordre nomographique trois fois la plus grande. Note de M. Maurice d'Ocagne.

— Sur la courbure des courbes enveloppées dans le mouvement le plus général d'un corps solide dans l'espace. Note de M. Kœnigs.

— Sur le calcul de la compressibilité des gaz au voisinage de la pression atmosphérique au moyen des constantes critiques. Note de M. Daniel Berthelot.

— Solubilité du carbone dans le carbure de baryum et le carbure de strontium. Note de M. Morel-Kahn.

— Sur le métaphosphate cuivreux. Note de M. Auger.

Le procédé le meilleur pour obtenir le métaphosphate cuivreux consiste à traiter le cuivre métallique par de l'acide phosphorique à haute température. On peut conserver à froid ce sel pendant quelques jours, en aspirant la solution chauffée au rouge sombre dans un tube de verre chauffé et à la faire tomber goutte à goutte dans du chlorure de méthyle. On a ainsi une solution de métaphosphate cuivreux dans l'acide métaphosphorique. Mais au bout de quelque temps le produit se décompose en donnant un précipité de cuivre. Cette réaction est immédiate si l'on chauffe.

— Des causes qui modifient le dosage du fluor dans les eaux minérales. Note de M. P. Carle.

La présence de la silice dans les eaux minérales est la cause de la déperdition du fluor dans l'analyse de ces eaux. Pour mettre en évidence la présence de ce corps on dégage l'eau de la silice par voie alcaline. En effet, on ajoute à 1 litre d'eau du Mont-Dore, Madeleine, 2,50 gr. de bicarbonate de sodium pur, on évapore à 800 centimètres cubes, on filtre et met le liquide clair à bouillir un quart d'heure avec du carbonate d'ammoniaque. La silice se sépare. Dans le liquide alcalin filtré on ajoute successivement de l'acétate de potasse, du chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité où il y a du fluor.

— Sur une nouvelle méthode de dosage des halogénés dans les composés organiques, au moyen des métaux ammoniums. Note de M. Chablay.

Le principe de la méthode repose sur ce fait que si l'on traite par le sodammonium ou le potassammonium une molécule d'un composé organique contenant un ou plusieurs atomes d'halogène, celui-ci est totalement pris par le métal alcalin de l'ammonium et donne le sel haloïde correspondant. On obtient donc dans tous les cas un chlorure, un bromure ou un iodure alcalin que l'on dose volumétriquement au moyen de l'argent.

— Sur les sulfates chromiques condensés. Note de M. Albert Colson.

M. Recoura a montré que, sous l'influence de l'ébullition, les solutions de sulfate chromique violet verdissent par suite d'une condensation due au mécanisme suivant :

$$2\,Cr^2(SO^4)^3 + H^2O = SO^4H^2 + Cr^4O(SO^4)^5$$

La même réaction s'applique à l'alun de chrome et aux sels verts normaux. Le pentasulfate $Cr^4O(SO^4)^5$ est le même dans le cas des sels verts et dans le cas des sels violets. Le sulfate vert obtenu à chaud est un sulfate condensé, et il est peu probable que la formule simple $Cr^2(SO^4)^3$ soit légitime ; c'est du reste ce que démontre la cryoscopie. Ce sulfate vert devra donc être représenté par le schéma suivant :

$$\begin{array}{c} SO^4 = Cr - SO^4 - Cr = SO^4 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ SO^4 = Cr - SO^4 - Cr = SO^4 \end{array}$$

Comme le radical divalent SO^4 se change sous l'action de l'eau en deux radicaux monovalents SO^4H et OH, le schéma précédent fera prévoir l'existence d'une classe de sels dichromiques.

— Sur quelques dérivés de l'hordénine. Note de M. E. Léger.

— Sur l'azotate d'acétyle. Note de MM. Aimé Pictet et Eug. Khotinsky.

L'azotate d'acétyle s'obtient en dissolvant à froid l'anhydride azotique dans l'anhydride acétique

$$\begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix}\!\!>O = 2\,CH^3CO - OAzO^2$$

Ce corps distille à 22° sous 70 millimètres de pression ; il détone violemment lorsqu'on le chauffe. Il agit sur les alcools pour donner des éthers acétiques ou azotiques suivant la nature de l'alcool et la température. C'est un agent de nitration, il nitre le benzène, le toluène, l'anthracène, etc., à une température inférieure à 0° ; il manifeste, en outre, une tendance à introduire le radical AzO^2 dans la position ortho.

— Sur le benzoylglyoxylate d'éthyle. Note de M. Wahl.

Cet éther α-β dicétonique s'obtient en partant du benzoylacétate d'éthyle, il en dérive par le remplacement du groupe méthylénique par le groupe cétonique. Le mode de préparation est à peu près le même que celui qui a servi dans le cas des éthers maloniques et acétylacétiques. On oxyde le benzoylacétate d'éthyle en solution dans l'anhydride acétique et l'éther anhydre au moyen d'un courant d'acide nitreux. C'est un liquide rouge mobile $D_D = 1{,}188$, il distille entre 150 : 153 sous 13 millimètres. Avec l'hydroxylamine il donne une monoxime. Un seul groupe carbonyle entre en réaction, on n'a pas pu obtenir une dioxime. En employant la méthode de M. Crismer, on obtient un corps cristallisé présentant les réactions de l'oximidophénylisoxazolone

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - C - C = AzOH \\ \| \quad\ \ | \\ Az \quad CO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

L'o-phénylène-diamine réagit en donnant la 2-phénylquinoxaline-3 carbonate d'éthyle

$$C^6H^4\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} CO - C^6H^5 \\ | \\ CO - COOC^2H^5 \end{matrix} = 2\,H^2O + C^6H^4\begin{matrix} Az = C - C^6H^5 \\ Az = C - COOC^2H^5 \end{matrix}$$

qui fond à 65-66° ; la semicarbazide donne un mélange de plusieurs corps. L'un d'eux fondant vers 185-190° répond sensiblement à disemicarbazone. Avec l'aniline en milieu acétique le benzoyglyoxylate d'éthyle donne une dianilide cristallisée en aiguilles fusibles à 127°. Le benzoyglyoxylate d'éthyle se combine également avec la phénylhydrazine.

— Sur les variations de volume du noyau, de la masse chromatique et de la cellule, au cours du développement du pollen de *Nymphœa alba* et *Nuphar luteum*. Note de MM. Lubimenko et Maige.

— Sur deux nouvelles antilopes de l'Afrique Centrale Cephalophus centralis nov. sp. et Cephalophus æquatorialis Matsch. sub. sp. Bakeri nov. sub. sp. Note de MM. Maurice de Rotschild et Henri Neuville.

— Les affinités des *Bradypodidæ* (paresseux) et en particulier l'Hemibradypus-Mareyi Anth. avec les *Hapalopsidæ* du Santacruzien de l'Amérique du Sud. Note de M. R. Anthony.

— Les produits toxiques de l'organisme (extraits musculaires). Note de MM. Charain et Goupil.

— Sur l'interprétation de certains faits de vision colorée. Note de M. Andrien Gebhardt.

— M. Liniger adresse de Grenoble une dépêche relative à deux secousses sisoniques ressenties les 20 et 21 janvier.

— M. M. Slomnesco adresse une note « Sur les variations magnétiques d'un solénoïde.

— Liste des candidats pour la place d'académicien libre, vacante par le décès de M. R. Bischoffsheim : 1° Prince Roland Bonaparte ; 2° MM. J. Carpentier, Cornil, J. Tannery, L. Teisserenc de Bort.

Séance du 4 février. — M. Berthelot annonce à l'Académie la mort de M. le professeur russe Mendeleeff et rappelle en quelques mots ses travaux sur les pétroles et sur la classification des éléments.

— Recherches sur l'atmosphère solaire. Vapeurs à raies noires et amas de particules. Note de M. M. Deslandres et d'Azambrya.

— Autopsie de l'éléphant d'Afrique Sahib, mort au Muséum le 29 janvier 1907. Note de M. Edmond Perrier.

— Déterminisme de la supériorité de la dépense énergétique attachée à l'assimilation des aliments albuminoïdes. Note de M. A. Chauveau.

— Nouvelle contribution à l'étude des trypanosomiases du Haut-Niger. Note de M. A. Laveran.

— Sur les relations entre les chutes de la pression barométriques et les dégagements de grisou dans les mines. Note de M. G. Bigourdan.

— M. le prince Roland Bonaparte est nommé membre de la Section des Académiciens libres en remplacement de feu M. Bischoffsheim, par 37 suffrages ; les autres ayant été repartis ainsi : M. Tannery 18, M. Carpentier 6, M. Teisserenc de Bort 4, M. Cornil 3.

— Etoiles variables nouvelles à variations lumineuses très rapides. Note de M. Jules Baillaud.

— Quadratures des surfaces courbes. Note de M. Zoard de Goëcze.

— Etude comparative des hélicoptères et des aérophanes. Note de MM. P. Tsoucalas et J. Vhahavas.

— Sur la réfraction dans les gaz composés. Note de M. Jules Amat.

Si l'on appelle *réfraction atomique*, le quotient de la réfraction d'un corps simple par son atomicité, on a la règle suivante : La réfraction d'un gaz composé est la somme des réfractions des atomes qui entrent dans la molécule. R = F av.

— Sur les phénomènes de résonance dans le cas des transformateurs à circuit magnétique ouvert et leur utilité dans la production de fortes étincelles électriques. Note de MM. G.-A Hemsalech et C. Tissot.

— Recherches expérimentales sur les diélectriques solides. Note de M. Louis Malclès.

— Essai d'une théorie de la phosphorescence et de la fluorescence. Note de M. J. de Kowalski.

M. J.-J. Thomson suppose qu'un groupement corpusculaire faisant partie d'un atome produit de la lumière au moment où son énergie interne dépasse une certaine valeur ou minimum d'énergie, valeur qu'il appelle *énergie critique*. Cette valeur peut être atteinte soit par élévation de la température du milieu, soit par l'introduction dans le sein du système corpusculaire de nouveaux électrons.

En appliquant cette manière de voir à la phosphorescence on peut admettre que chaque corps phosphorescent est composé de deux genres distincts de système corpusculaire, que l'on appellera *systèmes électronogène* et *luminophore*.

Un système électronogène a la propriété d'expulser, sous l'influence d'une énergie intérieure (par exemple la lumière), des électrons La production des rayons secondaires dans le corps serait due à la présence de groupements électronogènes.

Les expériences de MM. Lenard, Elster et Geitel, sir William Ramsay, Dr Spencer, Sagnac et autres démontrent que la quantité des électrons émis dans l'action de la lumière varie beaucoup selon les différents corps et selon la quantité de la lumière employée. La vitesse des électrons expulsés varie aussi. On est donc forcé d'admettre que les systèmes corpusculaires sont électronogènes à un degré très différent.

Un système luminophore est un système corpusculaire dont l'énergie intérieure est très proche de l'énergie critique. Il suffit donc qu'il absorbe une quantité d'électrons, telle que son énergie intérieure dépasse, même notablement, la valeur critique de J.-J. Thomson. Il est certain que le luminophore n'absorbera les électrons qui le traversent, qu'à condition que leur vitesse soit en un certain rapport avec son énergie et sa structure. Chaque luminophore peut être aussi électronogène à un certain degré.

Le mécanisme de la phosphorescence et de la fluorescence s'explique, dans cette hypothèse, de la manière suivante : la lumière produit en grande quantité l'expulsion des électrons dans les systèmes fortement électronogènes. Ces derniers étant intimement liés avec les luminophores, les rayons secondaires peuvent y pénétrer, pourvu que leur vitesse soit appropriée. La valeur critique de l'énergie intérieure du luminophore sera bientôt dépassée, et il se produira de la lumière.

Dans le cas des corps fluorescents, ces électrons ne seront pas absorbés d'une façon durable ; c'est au moment où ils traversent le luminophore que celui-ci devient lumineux. Dans le cas des corps phosphorescents, l'absorption des électrons par le luminophore se produit, et celui-ci restera lumineux jusqu'à ce qu'il ait expulsé une quantité suffisante d'électrons et rayonné assez d'énergie pour arriver à une valeur de l'énergie intérieure en-dessous de la valeur critique.

Le principe fondamental de cette théorie, voire la coexistence des deux genres de systèmes corpusculaires dans les corps phosphorescents et fluorescents, est confirmé par les faits expérimentaux.

Pour la phosphorescence, ce sont les travaux de MM. Lenard et Klatt, Urbain, de Visser et Waentig, qui démontrent que, pour que la phosphorescence ait lieu, il faut mettre en présence deux corps différents qu'ils nomment *dissolvant* et *métal actif*. C'est le métal actif qui joue le rôle de luminophore.

$$I = A_c^{-\alpha t} - B$$

où A et B et α sont des fonctions de la température.

Cette formule correspond aussi, à la signification des constantes près, à la formule de M. H. Becquerel.

Le spectre d'extinction découvert par E. Becquerel et étudié par H. Becquerel s'expliquerait, d'après

cette théorie, par les considérations suivantes : Des expériences sur l'ionisation produite par des corps exposés à la lumière ont appris qu'il existe des régions du spectre qui possèdent la propriété d'exciter des rayons secondaires à un degré plus élevé que d'autres régions.

Si donc le luminophore du corps phosphorescent augmente les propriétés électronogéniques dans les régions ultra-rouges du spectre, l'excitation du corps phosphorescent par le spectre accélérera l'unisson des électrons du luminophore. Ainsi son énergie descendra vite au-dessous de l'énergie critique.

D'après la présente théorie, la phosphorescence produite par les rayons cathodiques, découverte par sir William Crookes et étudiée récemment par M. Urbain, serait un phénomène assez complexe. Elle est due en partie aux électrons provenant directement des rayons cathodiques et traversant le luminophore, ainsi qu'à ceux qui sont émis par les rayons secondaires. Un raisonnement analogue à celui que M. J.-J. Thomson a donné pour l'explication des deux spectres de l'argon permet également d'expliquer certaines particularités des expériences de M. Urbain, notamment les différences de spectres phosphorescents de l'europium dilué soit dans la chaux, soit dans la gadoline.

Il est aussi facile de voir qu'en général un atome qui peut contenir quelques luminophores distincts peut présenter des spectres différents dans un même diluant.

— Sur les poids moléculaires de divers gaz calculés par la méthode des densités limites. Note de M. Daniel Berthelot.

— Sur l'éther oxyde éthylique de l'alcool αα-dichlorisopropylique et sur l'aldéhyde dibromacétique. Note de M. P. Freundleb.

La condensation de l'aldéhyde dibromacétique avec l'iodure de méthylmagnésium donne un liquide peu stable qui est sans doute l'alcool αα-dibromoisopropylique. Dans la préparation de l'acétal trichlorobutyrique, il se forme un produit secondaire qui fond à 145-146°, sous la pression normale. Ce corps est l'éther oxyde éthylique de l'alcool αα-dichloroisopropylique $CH^3CH(OC^2H^5)Cl^2$. Il n'a pu être transformé en aldéhyde chloracétique par l'oxyde de plomb et l'eau. Il se forme du chlorure d'éthyle et du propionate de plomb, par suite sans doute d'une transposition interne de l'oxyde CH^3-CH-CHOH préalablement formé. Le sens de cette réaction en tous cas est en contradiction avec les théories de M. Nef sur la dissociation éthylidénique.

— Sur quelques réactions de l'amidure de sodium. Note de MM. Louis Meunier et E. Desparmet.

1. L'amidure de sodium agissant sur le bibromure d'éthylène donne de l'acétylène. Chauffé légèrement avec du chloroforme il donne du cyanure de sodium.

2. Avec les amines primaires et secondaires il donne des dérivés sodés, il en est de même avec les dérivés diazoamidés et le malonate d'éthyle avec l'aldéhyde, il forme un produit cristallin qui est vraisemblablement constitué par un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque et d'imine iodée.

— Sur la composition des sucs végétaux extraits des feuilles et des tiges. Note de M. André.

— Coustitution chimique du bacille de Koch et de sa matière unissante. Les rapports avec l'acido-résistance. Note de MM. Jules Auclair et Louis Paris.

Le bacille de Koch contient une matière adipo-céreuse, et cette matière ainsi que le protoplasma et la cellulose de ce bacille prennent individuellement la coloration d'Erlich ; il apparaît donc que l'acide résistance de ce microbe est une propriété commune à chacun de ses principes constituants. La matière liante semble être une hydrocellulose.

— Autopsie de l'éléphant d'Afrique Sahib, mort au Muséum le 29 janvier 1907. Note de Mme Phisalix.

D'après les résultats de l'autopsie, cet éléphant serait mort d'une fluxion de poitrine (?)

— Nouvel aperçu sur les Blastodinides (apodinium mycetoïdes n. g. n. sp.). Note de M. Edouard Chatton.

— La chaîne des Puys et la petite chaîne des Puys. Note de M. Ph. Glangeaud.

— Note sur les terrains palozoïques de la bordure orientale du Plateau central. Note de M. A. Michel Lévy.

— Sur l'allure des plis anciens dans les Pyrénées centrales et orientales. Note de M. Léon Bertrand.

— Sur l'âge des dépôts éocènes du massif armoricain de la zone de Ronca. Note de M. Jean Boussac.

L'Académie décide d'accorder son patronage à la nouvelle expédition antarctique projetée par M. Jean Charcot et nomme une commission chargée de rédiger les instructions nécessaires aux explorateurs. Cette commission est composée de MM. Gaudry, Bouquet de la Guye, Mascart, Bornet, Perrier, Guyou, Müntz, de Lapparent, Roux, Miard, Bouvier, Lacroix.

NÉCROLOGIE

Henri Moissan

M. Henri Moissan vient de mourir dans sa cinquante-cinquième année. Sa biographie a été faite pour ainsi dire mensuellement dans le *Moniteur Scientifique*. On peut s'y reporter.

Depuis juillet 1895, date de l'historique de la découverte du carbure de calcium jusqu'à la dernière attribution du prix Nobel pour la Chimie, nous avons, en toute indépendance, exprimé notre opinion. Il est donc inutile d'y revenir.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIe — 1re PARTIE

Livraison 784 AVRIL Année 1907

LE PROBLÈME ÉLECTRO-CHIMIQUE DE LA FIXATION DE L'AZOTE

Par M. le Prof. Philippe A. Guye [1].

La science anglaise a largement contribué à la solution du problème électro-chimique de l'azote. Sans remonter aux expériences mémorables de Cavendish sur la transformation de l'azote en vapeurs nitreuses, nous nous bornerons à rappeler ici les recherches modernes. Il me suffira de citer d'abord le nom de Sir William Crookes dont les expériences de 1893 et le remarquable discours présidentiel devant la British Association, en 1898, sont encore présents à toutes les mémoires. Ce sont ensuite les expériences de lord Rayleigh (1897) sur la combustion de l'azote, ainsi que les travaux scientifiques du Prof. Silvanus Thompson et ceux de Sir William Ramsay.

J'ai suivi de très près le développement des grandes entreprises suisses qui utilisent la force hydro-électrique. Depuis quelques années, j'ai poursuivi, avec la *Société d'études électrochimiques* à Genève, des recherches sur la fixation de l'azote sur une échelle semi-industrielle. Dans ces conditions, j'espère être à même d'attirer l'attention sur les points spéciaux qui ont stimulé l'étude de cet intéressant problème dans notre pays.

I. — Importance du problème.

Le rôle joué par les corps azotés dans les problèmes économiques a été si souvent discuté, dans ces dernières années, que je puis m'abstenir d'en parler avec tous les détails qu'il comporte. Certains chiffres, empruntés aux statistiques récentes, suffiront amplement.

Les deux principales sources de matière azotée dont font usage les peuples civilisés, sont le nitrate de soude du Chili et le sulfate d'ammonium.

En 1905, la consommation totale de nitrate du Chili a été de 1 567 000 tonnes, tandis que celle de 1896 était de 1 060 000 tonnes. On peut admettre que sur 1 567 000 tonnes, environ 300 000 tonnes ont été utilisées par l'industrie chimique (80-100 000 aux Etats-Unis, le reste en Europe).

Les deux principaux emplois chimiques, en Europe, sont : 1° la fabrication de nitrites et 2° la fabrication d'acide nitrique pur pour explosifs, couleurs et produits chimiques divers.

L'emploi du nitrate de soude comme engrais est représenté par 1 267 000 tonnes approximativement, pour 1905. Cette consommation augmente rapidement, surtout depuis qu'on a commencé à appliquer les engrais azotés à la culture des céréales aux Etats-Unis.

Des calculs faits récemment par M. Vergara, calculs qui tiennent compte de l'augmentation de la consommation pendant les dernières années, prévoient qu'en 1923 les gisements du Chili seront épuisés. Cette époque serait plus proche encore à en croire Sir William Crookes, qui est d'avis que la quantité de nitrate nécessaire, pour marcher de pair avec les besoins de plus en plus grands des peuples « mangeurs de blé », sera de plus de 12 000 000 de tonnes dans une trentaine d'années.

(1) Conférence faite devant la Société des Industries chimiques, à Londres, et revue et corrigée par l'auteur pour le *Moniteur Scientifique*.

Bien que moins considérable, la consommation de sulfate d'ammonium est assez importante. Il est impossible d'obtenir pour ce produit des statistiques aussi précises que pour le nitrate, qui est soumis à des taxes dans les ports d'embarquement au Chili et dans les ports d'arrivée en Europe et aux Etats-Unis. Néanmoins, les personnes les plus à même de se former une opinion estiment que la production totale de sulfate d'ammonium a atteint, en 1905, 500 000 tonnes (d'autres l'estiment à 600 000 tonnes). Cette production se répartit approximativement de la manière suivante :

Grande-Bretagne	220 000-250 000
Allemagne (1).	100 000-120 000
Autres pays d'Europe.	70 000- 80 000
Etats-Unis d'Amérique (2)	50 000- 60 000

La majeure partie est utilisée par l'agriculture, l'industrie chimique n'absorbant que 10-15 % de la production totale.

La consommation européenne ne dépasse pas 300 000 tonnes (3). Une grande partie de ce produit, celui notamment fabriqué dans la Grande-Bretagne, est exporté dans les pays extra-européens, surtout en Orient.

Le sulfate d'ammonium provient exclusivement des usines à gaz et des fours à coke. Il y a trois ans, on admettait que la récupération d'ammoniaque ne se faisait que dans la moitié environ des fours à coke existants. Mais depuis, il y a une tendance à la rendre plus générale. Il convient enfin de rappeler que 10-15 % seulement de l'azote contenu dans la houille sont ainsi obtenus sous forme d'ammoniaque.

Au taux actuel, la production de sulfate d'ammonium ne suffit pas pour couvrir les besoins grandissants en azote auxquels nous devons nous attendre dans l'avenir.

En ce qui concerne la valeur commerciale de l'azote contenu dans le salpêtre du Chili et dans le sulfate d'ammoniaque, comparée à celle de l'azote que renferme l'acide nitrique, on peut la représenter par les chiffres suivants basés sur le marché anglais pour 1905.

Produit	Valeur	Valeur de 1 kgr. Az
Nitrate du Chili à 16,5 % Az	12 fr. 95 par 112 livres avoir du pois	1 fr. 55
Sulfate d'ammonium à 21,2 % Az	312 fr. 50 par tonne	1 fr. 45
Acide nitrique à 22,2 % Az	500 fr. par 100 kilogrammes (4)	2 fr. 25

L'azote contenu dans l'acide nitrique a une valeur plus grande que celui du sulfate d'ammonium. Cela se comprend aisément, puisque les frais de transformation du nitrate en acide nitrique doivent être couverts. En ce qui concerne la différence entre l'azote du nitrate et celui du sulfate d'ammonium, elle peut s'expliquer par le fait que, pour le même poids d'azote, les engrais à base de nitrate donnent, dans la plupart des cas, et notamment pour la culture des céréales, des résultats un peu supérieurs à ceux que fournissent les engrais à base de sulfate d'ammonium. Il y a quelques années, la valeur de l'azote du nitrate était de 10-20 % supérieure à celle de l'azote ammoniacal ; à l'heure actuelle, la différence de prix tend à s'atténuer.

Il nous reste encore à examiner jusqu'à quel point l'industrie électrochimique peut contribuer à parer aux insuffisances de substances azotées auxquelles il faut s'attendre dans un prochain avenir.

Les procédés électrochimiques proposés pour fixer l'azote atmosphérique sont très nombreux. La plupart ont été étudiés très sommairement jusqu'à présent ; plusieurs revues ont publié cette

---

(1) Frank (*Zeit. angew. Chem.*, **1905**, p. 836) a récemment indiqué que l'agriculture absorbe, en Allemagne, près de 200 000 tonnes annuellement. Dans son rapport sur l'Exposition de Paris de **1900**, le professeur Witt indiquait une production de 90 000 tonnes.

(2) 40 000 tonnes suivant une publication récente (*Electro-Chemical and Metallurgical Industry*, **1906**, p. 121).

(3) Ces évaluations ne comprennent que la consommation de sulfate d'ammonium. Pour avoir la consommation totale d'ammoniaque, il faut ajouter à ces chiffres les liqueurs ammoniacales employées dans les fabriques de soude d'après le procédé Solvay. Suivant M. Ernest Solvay (Congrès de Berlin, 1905), la production totale, en 1902, de soude à l'ammoniaque avait atteint 1 610 000 tonnes. Ce chiffre est encore sensiblement exact, selon une information que je dois à l'obligeance de M. Arm. Solvay. D'un autre côté, M. Schreib évalue à 0,75 kil. la perte minimum d'ammoniaque par 100 kilogrammes de soude. En admettant une perte moyenne de 1 kilogramme, l'ammoniaque consommée par les usines de soude Solvay serait de 16 100 tonnes, ce qui correspond à environ 77 000 tonnes de sulfate d'ammonium.

(4) Acide à 100 % $HAzO^3$; prix dans un grand nombre de fabriques. En Allemagne, il est un peu plus faible.

année des résumés plus ou moins complets, revues parmi lesquelles il faut citer tout particulièrement : *Moniteur Scientifique* de Quesneville ; *Elektrochemische Zeitschrift*, etc.

Nous pourrons donc nous limiter aux méthodes qui ont reçu un commencement de sanction industrielle, méthodes qui, à l'heure actuelle, sont au nombre de deux. La première produit la chaux azotée, la seconde, l'acide nitrique et les nitrates.

II. — Chaux azotée.

Considérations générales. — Dans le cours de leurs recherches sur les cyanures, Frank et Caro ont constaté que le carbure de baryum, chauffé à haute température, se combine presque quantitativement avec l'azote, pour former du cyanure de baryum (1).

$$BaC^2 + Az^2 = Ba(CAz)^2$$

En essayant d'appliquer cette réaction au carbure de calcium, ils ont été surpris de voir que la quantité de cyanure formé était de beaucoup inférieure à la quantité théorique. Une étude approfondie de la question a montré que la réaction diffère de celle qui se manifeste avec le carbure de baryum ; elle est représentée par l'équation

$$CaC^2 + Az^2 = CaCAz^2 + C$$

Le carbure cède la moitié de son carbone et se transforme, non en cyanure, mais en chaux azotée, corps qui peut être considéré comme un dérivé de l'ammoniaque (cyanamide) :

AzH^3	$H^2Az - CAz$	$Ca = Az - CAz$
Ammoniaque	Cyanamide	Chaux azotée

Lorsqu'on chauffe la chaux azotée avec de l'eau sous pression, il y a mise en liberté d'ammoniaque, suivant l'équation :

$$CaCAz^2 + 3H^2O = CaCO^3 + 2AzH^3$$

Au contact de l'humidité du sol, la même réaction se produit plus ou moins lentement et, dès lors, il est aisé de concevoir que la chaux azotée ait donné des résultats très intéressants, lorsqu'elle a été directement employée comme matière fertilisante.

Théoriquement, le mélange de chaux azotée et de carbone obtenu dans la réaction indiquée plus haut devrait contenir environ 30 % d'azote. Mais la chaux azotée brute en renferme moins, soit par suite des impuretés du carbure de calcium, soit par suite de modifications qu'elle subit pendant sa transformation. Suivant Frank, la teneur en azote oscille entre 14 et 20 %. Le produit préparé dans ces derniers temps renferme environ 20 % d'azote (2). On voit donc que cette teneur se rapproche de celle du sulfate d'ammonium.

L'avenir économique de la chaux azotée dépend évidemment de son prix de revient. Etant donné le procédé de fabrication, ce prix dépend des facteurs suivants :

1° Prix de revient du carbure de calcium ;
2° Prix de revient de l'azote ;
3° Frais de transformation du carbure en cyanamide.

Examinons chacun de ces trois facteurs (3).

Carbure de calcium. — En 1902, Vogel a évalué le prix de revient du carbure de calcium, sans emballage, à 250 francs la tonne. Depuis, ce prix a considérablement diminué et peut être établi de la façon suivante :

PRIX DE REVIENT DU CARBURE DE CALCIUM (SANS EMBALLAGE A PIED D'ŒUVRE)

1 000 kilogrammes de chaux à 15 fr. la tonne	15 fr. 00
700 » de coke de cornue à 25 fr. la tonne	17 fr. 50
20 » d'électrodes à 35 fr. les 100 kilogrammes	7 fr. 00
Total	39 fr. 50
Energie électrique (1 kilowatt-année à 50 fr. donne 2,1 tonnes)	23 fr. 80
Menus frais : Salaires (8 fr.), force mécanique pour travaux accessoires (4) (transport, mouture) (30 fr.)	38 fr. 00
Frais généraux	22 fr. 00
Prix de revient à l'usine	123 fr. 30

(1) Ce procédé a été breveté par Readman et Parker et il est suivi aux établissements de la Scottish Cyanide Company, à Leven, Fifeshire.

(2) Cette forte teneur en azote n'est obtenue qu'avec du carbure de calcium de bonne qualité.

(3) En donnant ces chiffres, ainsi que tous ceux consignés dans cette étude je me suis efforcé de faire des évaluations qui ne fussent pas trop optimistes.

(4) Cette évaluation ne concerne que les usines travaillant sur une grande échelle ; elle est beaucoup plus élevée pour les petits établissements.

A cette somme de 123 fr. 30, il faut ajouter l'amortissement du matériel et l'intérêt du capital, éléments variant dans des limites très larges. Certaines usines ont eu à surmonter de grandes difficultés d'ordre technique, au moment où elles ont commencé à travailler, tandis que, dans d'autres, le prix des installations hydroélectriques a de beaucoup dépassé les prévisions. Il est difficile de donner *a priori* une évaluation générale. D'un autre côté, les capitaux actuellement engagés dans ces entreprises sont représentés (du moins dans les grandes usines) par environ 200 000 francs par 1 000 kilowatts de puissance, ce qui correspond à 100 francs environ par tonne-année de produit fabriqué, et, dans cette somme, le capital pour frais de fabrication est représenté par 25 francs.

En admettant une dépréciation du matériel de 8 % (75 francs) et un intérêt de 5 % du capital engagé (100 francs), il faut augmenter la somme indiquée de la manière suivante :

	123 fr. 30
Dépréciation ou amortissement	6 fr. 00
Intérêt	5 fr. 00
Le prix net est donc de	134 fr. 30

Ce prix de 134 fr. 30 par tonne de carbure me semble représenter, à l'heure actuelle, un minimum, surtout si l'on prend en considération les risques industriels nombreux et pratiquement inévitables. D'après les informations que j'ai recueillies le prix de revient ci-dessus n'est réalisée que dans quelques établissements européens, exceptionnellement bien placés sous tous les rapports. Seules les usines norvégiennes peuvent peut-être réaliser des conditions plus avantageuses, tandisque dans la grande majorité des cas, les estimations précédentes sont dépassées de beaucoup. Pour tenir compte des conditions moyennes en Europe, il sera prudent d'admettre un prix de revient de 140-150 francs dans les établissements bien placés, prix s'élevant à 180-185 fr. dans les établissements situés moins favorablement ou dans ceux dont la production annuelle n'est pas très considérable (1).

Prix de l'azote. — Il est encore difficile d'évaluer exactement le prix de revient de l'azote atmosphérique obtenu par liquéfaction et distillation de l'air. Les calculs publiés à ce sujet sont tous basés sur des installations très grandes et dépassant fortement celles qui pourraient entrer en ligne de compte au point de vue de la préparation industrielle de la chaux azotée. Dans ces grandes installations, le prix de revient serait de quelques centimes par mètre cube ou par kilogramme d'azote. En ce qui concerne la production relativement restreinte que nous sommes en train de discuter, il sera prudent d'évaluer le kilogramme d'azote à 10 centimes au moins (2).

Prix de la chaux azotée. — Aucune donnée précise n'a été publiée à ce sujet jusqu'à présent. On peut cependant en s'appuyant sur les faits suivants faire une évaluation qui ne doit pas être trop éloignée de la réalité.

La matière première fondamentale étant constituée par du carbure de calcium, il faut tenir compte en tout premier lieu, des limites extrêmes entre lesquelles oscille le prix de ce produit, soit 140 francs la tonne dans les grandes usines et 185 francs la tonne dans les usines moyennes de l'Europe. Nous ne considèrerons pas les établissements dans lesquels le prix dépasse 185 francs.

---

(1) Les principales améliorations introduites, depuis 1902, dans la fabrication du carbure de calcium, peuvent être résumées comme suit :

La quantité de matières premières employées (chaux et coke) a quelque peu diminué ; 1 100 kilogrammes de chaux et 750 kilogrammes de coke paraissaient alors suffisants. La réduction la plus importante concerne les électrodes. En construisant les fours d'une manière plus rationnelle, on a réalisé une économie de 10-20 kilogrammes d'électrodes, du moins lorsqu'on produit du carbure coulé ; quelques usines ont réussi même à consommer moins de 20 kilogrammes. D'un autre côté, la fabrication des électrodes a été de plus en plus centralisée dans des établissements spéciaux, et, à l'heure actuelle, elles sont vendues aux fabriques de carbure à un prix de 30-40 francs les 100 kilogrammes, au lieu de 50-60 francs, prix payé il y a quelques années.

Au début de la fabrication du carbure coulé, on produisait 3,5 kil. seulement de carbure à 80 % par 24 kilowatts-heures. Ce rendement est de 6 kilogrammes actuellement, soit de 2,1 t. par kilowatt-année. Il paraît que certaines usines obtiennent encore davantage.

Le prix de l'énergie électrique doit être estimé aujourd'hui très bas, car la fabrication du carbure n'a été maintenue que dans les usines très avantageusement situées sous ce rapport. Quelques usines de l'Europe centrale prétendent que leur énergie électrique leur coûte moins de 50 francs par kilowatt-année.

(2) Il est nécessaire de noter qu'une usine à carbure, disposant de 5 000 kilowatts, capable de lancer sur le marché 10 000 tonnes de carbure par an, et pouvant par exemple, transformer en chaux azotée 20 % de sa production, soit 2 000 tonnes, cette usine, disons-nous, ne consommera que 400 tonnes d'azote, en d'autres termes, un peu plus d'une tonne par jour. Cependant, suivant les calculs publiés, l'azote ne peut être obtenu au prix de quelques centimes le kilogramme que lorsque la production journalière atteint 40-50 tonnes.

Le prix de revient d'une tonne de chaux azotée contenant 20 % d'azote est alors dans les deux cas :

Carbure à :	140 fr. 00	185 fr. 00
1 tonne de carbure à 80 % CaC^2 (1)	140 fr. 00	185 fr. 00
200 kgr. Az	20 fr. 00	20 fr. 00
Fabrication, broyage du carbure, charge et décharge des cornues	20 fr. 00	20 fr. 00
Réparation des broyeurs, cornues, machines à liquéfaction	25 fr. 00	25 fr. 00
Emballage, frais généraux	10 fr. 00	10 fr. 00
Transport (2)	20 fr. 00	20 fr. 00
Dépréciation et intérêt du capital engagé	35 fr. 00	35 fr. 00
Prix de revient de la tonne à 20 % d'azote	270 fr. 00	315 fr. 00
Le prix de 1 kilogramme d'azote fixé s'élève à	1 fr. 35	1 fr. 57

A première vue, le prix d'un kilogramme d'azote se rapproche sensiblement de celui de l'azote ammoniacal ou de l'azote nitrique. Mais, pour faire une comparaison exacte, nous devons tenir compte également du coefficient d'utilisation agricole.

D'après les différents essais, qui ont été pratiqués, ce coefficient n'est pas encore très exactement déterminé. Il semble dépendre de la nature du sol et de la manière d'utiliser la chaux azotée comme engrais. Les valeurs indiquées oscillent entre 0,64 et 0,95, le nitrate de Chili étant pris pour unité. Admettons la valeur moyenne de 0,85 ; nous voyons que le kilogramme d'azote, avec le carbure à 185 francs la tonne, sera déjà plus coûteux que l'azote du sulfate d'ammonium. Dans ces conditions, la fabrication de la chaux azotée ne semble donc industriellement possible qu'avec du carbure à 140 francs la tonne. Il est évident qu'à ce prix les usines de carbure ont tout intérêt à n'écouler sous cette forme que l'excès de leur production invendable pour la préparation de l'acétylène ; car le carbure utilisé pour l'éclairage leur donne un bénéfice bien plus grand. A l'heure actuelle, ce dernier se vend à 200 francs la tonne, emballage non compris marchandises prises aux usines ; en France et en Italie, il atteint même des prix plus élevés.

III. — Acide nitrique électro-chimique.

Considérations générales. — La seconde voie pour fixer l'azote atmosphérique a, pour point de départ, une observation de Priestley, confirmée par Cavendish (1784), qui avait trouvé que l'azote et l'oxygène se combinent lentement sous l'action des décharges électriques. Il y a formation d'oxydes d'azote qui se transforment ensuite, par des processus chimiques plus ou moins complexes, en acide nitrique et acide nitreux ou en nitrates et nitrites. La réaction fondamentale est donc, suivant l'expression heureuse de Sir William Crookes, une véritable « combustion » de l'azote dans l'oxygène. Cependant, pour être précis, il faut ajouter que cette combustion est « lente et paresseuse », attendu qu'elle dure ce que dure l'apport d'énergie électrique, et qu'elle s'arrête aussitôt que la teneur du gaz en oxyde d'azote a atteint une certaine valeur limite.

Depuis dix ans environ, des essais ont été faits, pour baser sur ces faits un procédé de fabrication de l'acide nitrique. Je n'ai pas l'intention de décrire en détails les différentes méthodes qui ont été imaginées, je me contenterai de résumer les conclusions générales que ces recherches permettent de tirer. Je dirai cependant que le premier essai de ce genre, fait en Suisse, est dû à Aloïs Naville, en 1893, qui, peu après, m'a proposé d'étudier ce problème avec lui et avec le Prof. C.-E. Guye.

Les principaux résultats de cette collaboration ont été condensés dans des brevets pris en 1895 et en 1896, brevets dans lesquels nous avons formulé pour la première fois un principe qui nous paraît fondamental, à savoir : *Le rendement est notablement augmenté lorsque les électrodes sont placées dans une partie étroite de la chambre dans laquelle a lieu la réaction, de manière à soumettre la totalité du gaz à l'action de l'énergie électrique et à enlever aussi rapidement que possible les gaz qui ont subi cette action.*

Les résultats de ce travail ont été repris en 1896 par la « Société d'Etudes électrochimiques » de Genève, et depuis, des essais ont été faits continuellement sur une échelle demi-industrielle. D'autres expériences ont été tentées dans la même voie par l'Atmospheric Products C°, à Niagara Falls (méthode Bradley-Lovejoy), par le « Groupe d'Initiative », à Fribourg en Suisse (méthode de

(1) Par l'addition de certains sels, tel que le chlorure de calcium, 800 kilogrammes de carbure seulement seraient consommés ; mais la valeur de ces sels entrant en ligne de compte on peut adopter le prix moyen de 1 tonne.

(2) Les frais de transport sont calculés pour des usines travaillant sur une petite échelle. Pour des usines travaillant sur une grande échelle, il faut tenir compte des distances plus grandes et, partant de frais de transport proportionnellement plus élevés.

Kowalsky, et par la Hydro-elektrisk Kvaelstofaktiesels-Kab en Norvège (méthode d'Eyde et Birkeland). On a annoncé récemment, que des installations sont projetées en Autriche par Pauling et en Allemagne par la « Badische Anilin und Soda Fabrik ».

Indépendamment de ces essais industriels, des recherches de laboratoire très intéressantes ont été publiées par Crookes (1897), Lord Rayleigh (1897), Mc Dougal et Howles (1900), Muthmann et Hofer (1903), von Lepel (1903), Nernst (1904) et Scheuer (1905). Au début, les résultats de ces recherches ont souvent été interprétés d'une manière contradictoire. Il semblait que les effets produits étaient différents suivant que l'arc est produit par le courant alternatif ou par le courant continu, ou suivant que l'arc est allongé ou raccourci. Plusieurs auteurs ont recommandé des courants de faible intensité, d'autres des courants de forte intensité. La présence de vapeurs d'eau dans l'air a été déclarée avantageuse par les uns, désavantageuse par les autres. Même la forme des électrodes a paru jouer un rôle plus ou moins important. Bref, la combustion de l'azote dans l'oxygène paraissait obéir à des lois très singulières, capricieuses et mystérieuses et dépendre de facteurs nouveaux et inconnus.

Tous ces facteurs apparaissent maintenant comme secondaires et accessoires. L'étude détaillée du problème a prouvé que le phénomène est rigoureusement régi par les lois fondamentales de la mécanique chimique.

Cette manière de l'envisager n'a pas seulement pour elle l'avantage de la simplicité, mais elle donne aussi des indications utiles sur ce qui pourrait être réalisé dans la pratique. C'est sur ces considérations qu'est basée la discussion qui va suivre.

Phénomènes chimiques dus a un arc électrique dans l'air

Les phénomènes chimiques qui se manifestent quand un arc électrique jaillit dans l'air atmosphérique peuvent être envisagés à trois points de vue différents : 1° réaction initiale ; 2° influence de la température et 3° réversibilité de la réaction.

Réaction initiale. — A la haute température de l'arc électrique dans l'air, les molécules d'azote et d'oxygène se dissocient en atomes, phénomène qui est suivi de la combinaison de ces atomes avec formation de bioxyde d'azote. Les réactions sont donc :

d'abord

$$Az^2 = 2\,Az \qquad \text{et} \qquad O^2 = 2\,O$$

et ensuite

$$2\,Az + 2\,O = 2\,AzO$$

De même que la plupart des réactions chimiques, cette réaction est incomplète. Cela veut dire que pour une température donnée et pour des conditions initiales de pression, de composition, etc., données, la réaction s'arrête lorsque la teneur en bioxyde d'azote atteint une certaine valeur.

La cause de l'arrêt de la réaction est sa réversibilité. Cet arrêt se produit lorsque la réaction ci-dessus — combinaison des atomes d'azote et d'oxygène et formation d'oxyde nitrique — et la réaction reversible — dissociation de l'oxyde nitrique en azote et oxygène — se font équilibre, c'est-à-dire lorsque l'une des réactions donne en même temps naissance au même nombre de molécules de AzO que la réaction inverse en décompose. La réversibilité est exprimée par l'équation

$$\frac{1}{2}\,Az^2 + \frac{1}{2}\,O^2 \rightleftarrows AzO.$$

Il est difficile de doser le bioxyde d'azote à l'état d'équilibre, puisqu'en présence d'un excès d'oxygène (ce qui est toujours le cas pour ces essais), le bioxyde d'azote se transforme rapidement en peroxyde à des températures inférieures à 500-600° :

$$AzO + O = AzO^2 \ (^1)$$

Les déterminations analytiques se font généralement sous forme de AzO^2, mais ce fait ne modifie pas les conclusions indiquées.

Influence de la température. — La limite à laquelle s'arrête la réaction croît à mesure que la température s'élève, toutes choses égales d'ailleurs. Les résultats suivants ont été trouvés par Nernst et contrôlés par la loi d'action des masses.

---

(1) Quelques auteurs supposent qu'il y a formation directe de peroxyde d'azote. Mais cette supposition ne se justifie point, comme il résulte des expériences de Richardson. Celui-ci a constaté que le gaz AzO^2 se dissocie complètement en AzO et en 1/2 O^2 à une température comprise entre 500 et 600°, beaucoup plus basse que la température de l'arc électrique.

Température absolue Degré C.	Volume de AzO trouvé %	Volume de AzO calculé %	Température absolue Degré C.	Volume de AzO trouvé %	Volume de AzO calculé %
1 811	0,37	0,37	2 195	0,97	0,98
2 033	0,64	0,67	3 200	5,00	4,40

Le temps nécessaire pour atteindre la teneur limite en gaz AzO est d'autant plus court que la température est elle-même plus élevée. Nous donnons quelques chiffres du même auteur relatifs à la durée de la demi-réaction, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre des teneurs égales à la moitié des valeurs ci-dessus. Cette durée est de 100″ à 1540° et de 3 1/2″ à 1737°.

On trouve donc un double avantage à opérer la combustion de l'azote à température aussi élevée que possible. Premièrement, la teneur en bioxyde d'azote est augmentée, et, en second lieu, la transformation se fait plus rapidement.

Il est vrai de dire que ces avantages sont, en partie, compensés par le fait que la quantité d'énergie nécessaire sera beaucoup plus grande à une température élevée ; non seulement l'arc électrique doit fournir les calories nécessaire pour élever à la température voulue l'azote et l'oxygène qui se combinent, mais encore les deux gaz en excès qui ne se combinent pas. Cependant le calcul montre qu'une consommation d'énergie plus grande, à température plus élevée, représente une dépense qui est plus que compensée par l'amélioration du rendement. Dès lors, l'emploi d'une température élevée constitue un avantage sérieux.

F. Haber (1) indique à ce proposles chiffres suivants :

1 kilowatt-année (365 jours de 24 heures) peut fournir théoriquement par combustion de l'azote atmosphérique les quantités maxima d'acide nitrique que voici :

à 4 200° C.	1 850 kilogrammes $HAzO^3$
à 3 200° C.	819 » $HAzO^3$

Un abaissement de la température de 1000° entraîne donc, dans ce cas, une diminution de rendement de plus de 50 %

Réversibilité de la réaction. — La formation de bioxyde d'azote à une température élevée est suivie, pendant le refroidissement, d'une dissociation de l'oxyde en azote et oxygène.

C'est une conséquence nécessaire des lois de la dynamique chimique appliquée aux réactions réversibles.

Si, par exemple, la réaction fondamentale

$$\frac{1}{2} Az^2 + \frac{1}{2} O^2 \rightleftarrows AzO$$

a lieu à une température de 3200°, la limite de formation de bioxyde d'azote étant de 5 % en volume (chiffre de Nernst), et si le mélange gazeux est alors refroidi très lentement à 2 200° et que l'équilibre se rétablisse à cette température, le volume du bioxyde d'azote sera réduit à 1 %. Pendant ce lent abaissement de température de 1 000°, il y a donc perte de 80 % de AzO calculée sur la quantité qui a été précédemment produite à 3 200°. C'est le phénomène de la rétrogradation.

Nous avons déjà vu qu'en élevant la température, l'équilibre s'établit plus rapidement aux températures élevées qu'aux températures basses. De la même manière, durant l'abaissement de température des gaz, la réaction reversible se fait plus rapidement aux hautes températures qu'aux basses températures. C'est également une conséquence du phénomène général de la réversibilité. Il en résulte que les températures les plus dangereuses pour la rétrogradation sont les températures supérieures, voisines de celles à laquelle se produit la réaction initiale. D'où il suit qu'il est nécessaire de refroidir le mélange gazeux aussi rapidement que possible, de manière à l'amener aussi vite que possible aux températures auxquelles la vitesse de la réaction réversible est pratiquement nulle ou négligeable. Dans le cas de la combustion de l'azote, cette condition est d'autant plus facilement réalisée, qu'au-dessous de 600°, le bioxyde d'azote se combine graduellement avec un excès d'oxygène, pour former des vapeurs nitreuses qui échappent à la réaction réversible.

Dans la pratique, on s'est efforcé d'obtenir ce résultat en expulsant aussi rapidement que possible les gaz de la région de l'action de l'arc. Dans ces derniers temps on a eu recours à des moyens consistants à allumer et à interrompre successivement les arcs, plusieurs milliers de fois par seconde, ou à obliger l'arc à agir dans des régions différentes de l'espace. Dans tous ces cas, le mélange gazeux, que l'on a porté instantanément à de très hautes températures, se trouve

(1) F. Haber. — *Thermodynamik der technischen Gasreactionen*, 1095.

refroidi instantanément dans la masse d'air froid ambiant, et les effets de la réaction réversible sont, si non supprimés, du moins considérablement diminués.

Bref, les conditions générales qui régissent la combustion de l'azote atmosphérique sont les suivantes : Premièrement, il est nécessaire de travailler à une haute température, de manière à augmenter l'efficacité et la rapidité de la réaction : en deuxième lieu, il faut refroidir les gaz instantanément, pour arrêter autant que possible la réaction réversible.

Il est évident qu'il est plutôt difficile de réaliser dans la pratique ces deux conditions en même temps. Suivant que les expérimentateurs ont satisfait plus ou moins complètement à l'une ou à l'autre de ces conditions les résultats ont été en apparence contradictoires ainsi qu'on l'a rappelé plus haut.

Les gaz soumis à l'action de l'arc renferment 1 ou 2 °/₀ en volume de bioxyde d'azote, au moment de quitter la chambre à arc, et ils doivent alors subir un traitement destiné à transformer le gaz bioxyde d'azote en acide nitrique ou en nitrates et nitrites. Ces opérations sont plutôt d'ordre chimique qu'électrochimique et il suffira d'en indiquer le principe, bien que dans la pratique, elles présentent plusieurs difficultés. On est en effet obligé de manipuler un poids mort considérable de gaz inertes ou indifférents. En refroidissant le gaz bioxyde d'azote, celui-ci est transformé en Az^2O^3 et en Az^2O^4, aussitôt que la température s'abaisse au-dessous de 500 ou de 600°. Des réactions appropriées avec l'eau ou avec des solutions alcalines (soude caustique, eau de chaux, etc.) donnent naissance soit à de l'acide nitrique dilué, soit à des nitrates ou à un mélange de nitrates et de nitrites.

Nous attirerons encore l'attention sur un fait caractéristique, commun à toutes les méthodes qui ont été étudiées.

Quelle que soit la méthode adoptée (courant continu ou alternatif, oscillations électriques rapides dans l'air en mouvement, déplacement des décharges électriques), l'arc, pour être allumé, exige un voltage plus élevé que celui qui suffit à le maintenir dans un état de stabilité, une fois qu'il a été établi. Il est, dès lors, nécessaire d'intercaler entre la source d'énergie électrique et la chambre à arc, soit une résistance considérable (avec le courant continu), soit une ou plusieurs self-induction (avec le courant alternatif, ou des décharges oscillatoires). A un point de vue pratique, cela veut dire que dans l'arc une fraction seulement de la puissance réelle de la dynamo peut être utilisée. Avec des courants alternatifs, par exemple, il y aura toujours un décalage de phase notable.

On voit par cet exposé que les recherches approfondies de ces dernières années ont grandement simplifié l'interprétation de ce problème, si mystérieux auparavant. Il sera intéressant de passer en revue ce qui a été réalisé dans la pratique.

En ce qui concerne le prix de revient, les données sont moins nombreuses que pour le carbure de calcium et, partant, pour la chaux azotée. Le problème de la fixation de l'azote sous forme d'acide nitrique présente un grand nombre de faces différentes. Néanmoins, plusieurs publications importantes relatives à des essais faits, en Norvège notamment, sur une grande échelle, fournissent des données très intéressantes sur le prix de revient de l'azote nitrique électrochimique.

Ce prix de revient semble dépendre, en premier lieu, de facteurs assez faciles à déterminer. En effet, c'est simplement une question d'oxydation partielle de l'azote atmosphérique consistant à soumettre l'air à l'action de l'énergie électrique et à combiner ensuite les oxydes d'azote ainsi formés avec l'eau et l'oxygène, de manière à les obtenir sous forme d'acide nitrique. En neutralisant par la chaux, on peut préparer, si on le désire, du nitrate de calcium ; en Norvège, on a recours à un excès de chaux et on produit un nitrate de calcium basique contenant environ 75 °/₀ $(AzO^3)^2$ Ca (12-14 °/₀ de Az), avec un excès d'environ 2 °/₀ de CaO.

Il est rare de rencontrer un procédé chimique aussi simple.

Les seuls frais à considérer sont, d'une part, la force électrique et, d'autre part, les frais de fabrication. Et, fait unique dans le monde industriel, le prix de la matière première est nul, si on n'a en vue que la préparation de l'acide nitrique ; ce prix est négligeable, si l'on veut produire du nitrate de calcium.

Examinons chacun de ces différents éléments.

Energie électrique. — Les résultats les plus favorables publiés jusqu'à présent indiquent une production de 900 kilogrammes $HAzO^3$ par kilowatt-année (Tous les rendements sont calculés en acide nitrique à 100 °/₀ $HAzO^3$). Haber a calculé un rendement théorique de 1800 kilogrammes par kilowatt-année. Suivant le prof. Witt, la quantité d'acide nitrique obtenue à Notoden s'est élevée, pendant l'été dernier, à 500-600 kilogrammes par kilowatt-année. Dans un de ses brevets, la Badische Anilin und Soda Fabrik mentionne avoir obtenu 650 kilogrammes. Nous avons obtenu, à la « Société d'études électrochimiques à Genève, avec un matériel extrêmement simple et très peu coûteux, un rendement d'environ 400 kilogrammes d'acide nitrique.

Il semble donc qu'une production de 500 kilogrammes $HAzO^3$ par kilowatt-année est une moyenne très raisonnable, susceptible d'être un peu augmentée ou diminuée suivant la simplicité

des appareils employés. Il n'est pas douteux que la production sera plus forte dans un avenir plus ou moins éloigné, car, en réalité, nous ne sommes qu'aux début de cette industrie.

Récupération des oxydes d'azote. — Le procédé de récupération, adopté jusqu'à présent par les différents expérimentateurs est basé sur l'absorption de ces oxydes par l'eau. Le prof. Witt indique que 95 °/₀ à peu près des oxydes d'azote produits sont ainsi récupérés à Notoden.

En réalité, la récupération n'est pas aussi simple qu'elle en a l'air à première vue. Le mécanisme chimique de la fixation des oxydes d'azote par les éléments de l'eau est extrêmement complexe.

A Notoden, les produits de trois fours, de 700 chevaux électriques (500 kilowatts) chacun, sont conduits dans un système de deux séries parallèles de 5 tours en granit, dont chacune a une capacité de 40 mètres cubes ; dans chacune de ces séries, la dernière tour est arrosée par un lait de chaux, de manière à retenir les gaz plus pauvres. La capacité du système est ainsi de 400 mètres cubes ; son pouvoir absorbant s'élève à 3,3 kil. d'acide nitrique par mètre cube et par 24 heures. Ceci correspond sensiblement à la capacité de production de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb qui est de 2 à 4 kilogrammes par mètre cube et 24 heures.

Suivant les recherches faites par la « Société d'études électrochimiques », il est plus avantageux d'employer l'acide sulfurique comme agent absorbant ; le pouvoir d'absorption de ce dernier est, en réalité, beaucoup plus grand que celui de l'eau. D'un autre côté, les méthodes d'absorption par l'eau sont susceptibles de perfectionnements considérables.

Cette Société est en train d'étudier certains procédés récemment brevetés, suivant lesquels on produirait directement, soit l'acide nitrique dilué à 50 °/₀ $HAzO^3$, soit l'acide nitrique fumant contenant 96 °/₀ $HAzO^3$.

Quoiqu'il en soit, les installations de récupération construites en Norvège, représentent sensiblement 0,8 m. c. de capacité par kilowatt, elles doivent être assez coûteuses notamment si l'on tient compte de toutes les parties accessoires (système réfrigérant tubulé, grandes canalisations pour gaz et liquides, ventilateurs, pompes, etc.). En ce qui concerne le prix de premier établissement, nous ne possédons, à l'heure actuelle, aucune donnée certaine, mais les dimensions générales étant connues, on peut en faire une évaluation approximative et le fixer à 300-400 francs environ par kilowatt de puissance utilisée dans les fours. La somme nécessaire pour entretenir tout ce matériel doit représenter une fraction considérable des frais généraux.

Dans la récupération par l'acide sulfurique, le capital engagé ne me paraît pas devoir dépasser 200 francs par kilowatt.

Ces points établis, nous voyons que le prix de revient d'une tonne d'acide nitrique est représenté par les chiffres suivants :

Energie à électrique à 50 fr. par kilowatt année pour une production annuelle de 500 kilogrammes	100 fr. 00
Réparations.	10 fr. 00
Salaires et frais généraux.	55 fr. 00
Usure du matériel et intérêts du capital à 5 °/₀	55 fr. 00 (1)
	205 fr. 00

A ce prix de 205 francs, il faut ajouter les frais d'emballage et de transport, frais qui dépendent de l'état sous lequel le produit est livré. A ce point de vue, on peut envisager la question sous deux faces différentes.

I. Lorsque l'acide nitrique est transformé en nitrate de calcium ; dans ce cas, les frais sont :

Chaux, 0,45 tonne à 15 francs et manutention	15 fr. 00
Emballage : bidons soudés	28 fr. 00
Transport (le même que pour la chaux azotée)	20 fr. 00
	63 fr. 00
Frais de fabrication.	205 fr. 00
Prix d'une tonne de $HAzO^3$ livré sous forme de nitrate de calcium	268 fr. 00
Prix de l'azote par kilogramme, sous la même forme . . .	1 fr. 25

II. Lorsque l'acide nitrique est livré directement à l'état d'acide (et en particulier à l'état d'acide concentré). Dans ce cas, il suffira d'augmenter la somme indiquée plus haut, soit :

	205 fr. 00
Des frais d'emballage et de transport.	50 fr. 00
Prix par tonne d'acide nitrique livré comme tel.	255 fr. 00
Prix par kilogramme d'azote	1 fr. 15

(1) Le calcul est fait sur un capital de 200 francs par kilowatt, au lieu de 300-400 francs, afin de tenir compte des perfectionnements probables résultant de la récupération rationnelle au moyen d'acide sulfurique.

Nous avons déjà rappelé que la valeur actuelle du kilogramme d'azote est de :

Dans le nitrate du Chili	1 fr. 55
Dans l'acide nitrique chimique	2 fr. 25

En comparant ces chiffres, nous pouvons conclure que l'acide nitrique électro-chimique peut entrer en concurrence avec ces deux derniers produits. En outre, le prix de l'azote électro-chimique est pratiquement le même que celui de l'azote contenu dans la chaux azotée, préparée au moyen des excédents de fabrication du carbure (1 fr. 35), en faisant abstraction du coefficient agricole de la chaux azotée.

IV. — Coup d'œil sur l'avenir.

Si nous comparons les points caractéristiques des deux principales méthodes de fixation électro-chimique de l'azote, qui retiennent, à l'heure actuelle, l'attention des industriels et des économistes, nous voyons, en premier lieu, que le rendement par unité d'énergie électrique est supérieur avec le procédé de la chaux azotée.

Rendement en azote par kilowatt-année. — Avec un kilovatt-année, on obtient 2 tonnes de carbure = 400 kilogrammes d'azote fixé [1]. Avec la même quantité d'énergie, on obtient 0,5 tonne $HAzO^3$ = 111 kilogrammes d'azote fixé.

Néanmoins, le prix de revient par kilogramme d'azote fixé n'est pas supérieur dans le procédé électro-chimique de l'acide nitrique (abstraction faite du coefficient agricole de la chaux azotée).

Prix de revient par kilogramme d'azote fixé. — Par le procédé de la chaux azotée, avec du carbure à 140 francs la tonne, le prix du kilogramme d'azote fixé = 1 fr. 35 ; avec du carbure à 185 francs la tonne ce prix = 1 fr. 58. Par le procédé électro-chimique de l'acide nitrique, sous forme d'acide nitrique le kilogramme d'azote fixé = 1 fr. 15.

Bénéfice par kilowatt installé. — Le capital investi par kilowatt est à peu près le même avec les deux procédés, soit 200-300 francs. Le profit brut est alors :

Avec la chaux azotée. — Azote vendu au prix du sulfate d'ammonium :

$$400 \times (1{,}45 - 1{,}35) = 40 \text{ francs}$$

Avec l'acide nitrique. — A. Azote vendu au prix du nitrate de Chili :

$$111 \times (1{,}55 - 1{,}20) = 38 \text{ fr. } 85$$

B. Azote vendu au prix de l'acide nitrique :

$$111 \times (2{,}25 - 1{,}20) = 116 \text{ fr. } 55$$ [2].

Le prix moins élevé de l'azote dans l'acide nitrique est dû à ce que le rendement, bien que plus faible dans ce dernier procédé, est compensé par l'extrême simplicité des opérations et aussi parce ce qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte du prix des matières premières.

Il est vraiment impossible d'imaginer au point de vue théorique des opérations plus simples que l'oxydation de l'azote atmosphérique et l'absorption ultérieure des oxydes d'azote formés.

L'azote nitrique, comme tel, présente plusieurs avantages économiques qu'il est intéressant de passer brièvement en revue.

Tout d'abord, en ce qui regarde les besoins de l'agriculture, il est évident que le nitrate de calcium, en relation étroite avec le nitrate de sodium, a, comme ce dernier, un avenir presque illimité ; ses emplois ne peuvent qu'augmenter. On sait déjà fort bien que les nitrates alcalins et le nitrate de calcium constituent des engrais aussi avantageux que le nitrate de sodium.

L'intérêt de cette industrie de suivre cette voie est d'autant plus grand que les emplois de l'acide nitrique augmentent sans cesse, et que de nouveaux sont à prévoir, aussitôt que son prix sera descendu plus bas.

En deuxième lieu, l'acide nitrique électro-chimique a devant lui un avenir très brillant résultant du fait qu'il peut être vendu déjà comme tel ; son marché en Europe est, d'environ 200 000 tonnes. Il semble que ce soit une erreur économique pour cette industrie nouvelle de mettre d'abord sur le marché, comme cela se fait en Norvège, du nitrate de calcium plutôt que de l'acide nitrique. Ce dernier laisse une marge de bénéfice beaucoup plus grande. Les principaux efforts, doivent par conséquent être dirigés sur la fabrication et la vente de cet acide, ce qui permettra aux usines d'amortir rapidement le capital investi, en même temps que d'améliorer la technique des procédés.

L'industrie de la chaux azotée est destinée à être liée d'abord à l'industrie du carbure de calcium. Considérant le prix actuel du carbure, il ne sera guère possible de développer cette industrie ail-

(1) Ou 280 kilogrammes si la chaux azotée est à 14 % seulement d'azote.

(2) Ce chiffre est certainement trop élevé. Lorsque la production d'acide nitrique électro-chimique se fera sur une grande échelle, le prix de ce produit sera plus bas.

leurs que dans le voisinage d'usines de carbure, présentant des conditions économiques favorables ; et même dans ces condions, on ne pourra employer que l'excès de carbure non absorbé par les besoins de l'éclairage. Nous avons déjà dit que la vente de carbure pour ce dernier emploi est beaucoup plus rémunératrice. Si tous les facteurs ne sont pas particulièrement avantageux, la construction de grandes usines de carbure, exclusivement destinées à la fabrication de la chaux azotée, semble être plus ou moins hasardeuse, notamment si l'on tient compte de la diminution du prix de revient de l'acide nitrique, qui se produira certainement dans un avenir plus ou moins rapproché. D'autres considérations, que nous examinerons plus loin, confirment cette manière de voir. Bien qu'ainsi limité ce champ d'activité est encore très vaste.

Finalement, je voudrais ajouter qu'il est de tout intérêt pour ces deux industries de ne pas se considérer comme rivales. Elles peuvent avantageusement unir leurs efforts, en vue d'utiliser plus économiquement les éléments de l'atmosphère — azote et oxygène, — comme je l'ai déjà exposé dans une conférence devant la Société helvétique des sciences naturelles l'année dernière. Dans l'industrie de la chaux azotée, l'oxygène atmosphérique est actuellement perdu ; il pourrait cependant être employé avec avantage dans la fabrication de l'acide nitrique, électro-chimique augmentant le rendement par unité d'énergie électrique.

Tout séduisant que soit l'avenir qui attend ces deux jeunes industries, il ne sera pas inutile de jeter un coup d'œil sur plusieurs facteurs extérieurs qui pourraient favoriser ou retarder leur développement.

Nous avons montré, à ce point de vue, l'importance de l'air liquide.

Il est certain que tout progrès réalisé dans ce domaine devra être considéré comme un facteur favorable à l'extension rapide des procédés électro-chimiques de la fixation de l'azote.

Une question non moins importante concerne la production de l'énergie électrique, indispensable à l'extension de ces méthodes.

Il est certain que les premières usines d'azote utiliseront l'énergie à bas prix, qui leur sera fournie par les grandes stations hydro-électriques. Cependant, nous ne devons pas nous faire illusion et ne pas oublier que cette source d'énergie a des limites. Les forces hydrauliques encore disponibles et, en même temps, favorablement situées, atteignent, en Europe, un total de plusieurs centaines de milliers de kilowatts, un million, tout au plus. Bien qu'elles constituent une réserve suffisante pour fixer une quantité d'azote correspondant à une fraction très grande de la consommation européenne actuelle en nitrates et en sels ammoniacaux, elles seront insuffisantes pour couvrir la consommation plus grande que l'on peut considérer comme certaine dans un avenir prochain.

Notre attention doit donc être attirée sur la *production économique de l'énergie électrique* au moyen de moteurs, employant sous une forme ou une autre (vapeur, gaz pauvres, etc.), l'énergie emmaganisée dans le charbon. Les progrès faits dans cette voie pendant les vingt dernières années ont été si considérables que nous pouvons envisager son avenir avec confiance.

A ce sujet, les importantes recherches industrielles de M. le Dr L. Mond me semblent avoir posé les principes fondamentaux grâce auxquels l'énergie électrique pourra certainement être produite, à l'avenir, dans les pays ne possédant pas de forces hydrauliques. Ces méthodes, basées sur la récupération de l'azote de la houille, sont doublement intéressantes au point de vue qui nous occupe. Il est donc indispensable de nous y arrêter un instant, moins pour fixer les détails que le lecteur connaît déjà que pour appuyer sur l'avenir qui leur est réservé.

Le système Mond consiste à produire du gaz au moyen de générateurs puissants permettant la récupération, sous forme d'ammoniaque, de la majeure partie de l'azote contenu dans le combustible, et l'utilisation subséquente du gaz des générateurs dans des machines à gaz qui, à leur tour, actionnent des dynamos (1).

Dans le cas de générateurs particulièrement puissants, on fait passer de l'air humide à travers le charbon porté à l'incandescence (jusqu'à 2 tonnes et demie d'eau par tonne de charbon). Cette opération ne doit pas être faite à une température trop élevée. Après lavage des gaz dans des appareils appropriés, 60-70 % de l'azote contenu dans le charbon sont récupérés, ce qui représente un rendement de 40 kilogrammes de sulfate d'ammonium par tonne de charbon consommés dans les générateurs ; la récupération usuelle de l'ammoniaque correspond à 15 % de l'azote de la houille.

Le système s'applique même aux combustibles de qualité très inférieure (2)./Avec un combus-

---

(1) La consommation de gaz est de 66 pieds cubes par B. H. P., c'est-à-dire d'environ 71 pieds cubes par cheval-vapeur électrique et par heure.

(2) Ainsi, avec un charbon à 62,69 % C et 10,42 % de cendres, il a été possible de gazéifier 57,38 % C, 5,31 % restant dans les cendres.

Le gaz ainsi obtenu renfermait, en volume, 11 % CO ; 29 % H^2 ; 2 % CH^4 ; 16 % CO^2 ; 42 % Az^2. Une tonne de combustible a produit 39,59 m. c. de ce gaz, saturé d'eau à 15°. Son pouvoir calorifique était de 1317,8 cal. par mètre cube.

tible dont le pouvoir calorifique était de 6786 calories, le gaz obtenu possédait encore 77 % du pouvoir calorifique du charbon.

Au point de vue économique, ces résultats très remarquables peuvent être interprétés des deux manières suivantes :

a) ou bien le gaz combustible est compté au prix ordinaire de la production générale ; dans ce cas, le prix de revient du sulfate d'ammonium s'élève à 100 francs la tonne, alors qu'il se vend actuellement au-delà de 250 francs.

b) ou bien on peut déduire le bénéfice dû à la vente du sulfate d'ammonium du prix de revient de la force motrice produite par les machines à gaz, ce qui abaisse considérablement le coût de l'énergie mécanique ainsi produite.

En appliquant ces données aux conditions moyennes en Europe, pour la production d'énergie électrique dans les stations qui produisent plusieurs milliers de chevaux au moyen de machines à gaz, et en évaluant à 350 francs le prix d'installation d'un cheval-vapeur électrique, le prix par cheval-vapeur-électrique-année s'élève à environ 75 francs, avec un combustible à 12 fr. 50 la tonne.

Les établissements industriels de gaz Mond construits en Angleterre réalisent des conditions très semblables à celles que nous venons d'indiquer. Le prix par cheval-vapeur (électrique) est d'environ 68 fr. 75 l'an, avec un combustible à 8 fr. 75 la tonne.

En appliquant cette donnée au calcul du prix de revient de l'acide nitrique électro-chimique, ce prix s'élèverait à 325 francs la tonne et celui de l'azote fixé serait de 1 fr. 58 le kilogramme.

C'est à peu près le prix de l'azote du salpêtre du Chili.

Si nous tenons compte des avantages énormes que l'industrie chimique retirera de la fabrication de ces produits dans le voisinage de centres de consommation, nous serons à même d'apprécier aisément le très grand intérêt qui s'attache au développement de ces méthodes.

Leur importance est encore accrue par la possibilité de produire des sels ammoniacaux en quantités considérables ; il suffira de rappeler à ce sujet que la consommation mondiale de charbon atteindra bientôt un milliard de tonnes par an (1).

Il est à peine nécessaire d'ajouter que cette production d'ammoniaque procurerait à l'industrie électro-chimique de l'acide nitrique des avantages importants puisqu'elle la mettrait à même de produire du nitrate d'ammonium à bas prix.

Ce dernier, parmi tous les corps azotés destinés à l'agriculture, se prête en effet le mieux au transport à longues distances, grâce à sa forte teneur en azote. C'est en même temps, l'engrais azoté par excellence, ainsi que cela ressort de la table suivante qui indique les teneurs, en azote des différents corps azotés :

Nitrate de sodium	16,5 %
Sulfate d'ammonium	21,2 »
Guano	10-15 »
Chaux azotée	14-20 »
Nitrate de calcium	17,1 »
Nitrate de calcium basique (Norvège)	13-14 »
Acide nitrique $HAzO^3$	22,2 »
Acide nitrique à 95 %	21,1 »
Nitrate d'ammonium	35,0 »

Tels sont les différents aspects réservés dans un avenir prochain au problème électro-chimique de la fixation de l'azote. Jusqu'à quel point et à quelle époque seront-ils réalisés ? C'est ce qu'il serait difficile de préciser aujourd'hui. Bien que les chiffres que j'ai donnés ne puissent avoir qu'une valeur comparative, il n'en est pas moins indiscutable que les méthodes que nous venons d'étudier sont en voie de passer dans le domaine industriel ; elles paraissent indubitablement appelées à parer prochainement aux insuffisances des gisements de nitrate du Chili. La principale source d'azote dans l'avenir sera l'atmosphère, et c'est à l'électrochimie qu'il appartiendra de fournir les premières méthodes pour fixer ce précieux élément. Nous avons vu néanmoins que la solution de ce problème ne sera complète que lorsqu'on aura perfectionné encore les méthodes de liquéfaction de l'air et de séparation de ses constituants ; il est aussi lié, dans une large mesure, au problème de la production de l'énergie électrique au moyen du charbon. En un mot, le succès final dépend des progrès les plus récents de la science et de la chimie appliquée. Ses conséquences pour l'avenir économique du monde civilisé sont trop importantes pour que toutes les faces de la question ne soient pas dignes de retenir l'attention.

---

(1) La récupération de l'azote, appliquée seulement au dixième de cette consommation, dans les limites du procédé Mond (en supposant une teneur moyenne de 1,5 % d'azote), donnerait environ un million de tonnes d'azote ammoniacal par an, soit environ quatre fois la consommation actuelle de corps azotés.

ÉTUDES SUR LA TEINTURE DES SOIES ET TEXTILES ARTIFICIELS

Par **M. Francis J.-G. Beltzer**

(Suite et fin) (1)

Teinture des soies artificielles à l'aide des colorants substantifs pour coton.

Teinture avec les colorants directs.

(Couleurs Diamines. — Couleurs de Benzidine. — Couleurs Dianiles. — Couleurs d'Oxamine, etc.).

La soie de Chardonnet, la *soie cuproammoniacale* et la *soie viscose* se comportent en teinture comme le coton mercerisé ; elles se teignent facilement avec les colorants substantifs pour coton et tirent très vite (trop rapidement).

Voir : (*Couleurs Diamines. — Couleurs de Benzidine. — Couleurs Dianiles. — Couleurs d'Oxamine*, etc., etc.)

La solidité des teintures obtenues sur soie artificielle est meilleure que celle obtenue sur coton mercerisé.

Dans la pratique, il faut prendre des précautions et opérer avec ménagement, car nous avons vu que la soie mouillée était très fragile.

Il faut veiller également à ce que la température du bain ne dépasse pas 60°-65° C. : manœuvrer en lissant très doucement sur des bâtons bien unis, afin que les fils ne s'accrochent pas.

On emploie de préférence dans ce but, pour la légèreté, et par suite, pour la facilité de la manœuvre, des *bâtons en bambou* bien lisses.

Quelquefois, les écheveaux mouillés et savonneux se collent sur les bâtons, lorsqu'on les laisse un peu de temps sans les lisser. Cet inconvénient peut être facilement évité, en maintenant une activité suffisante. On peut aussi les décoller, en les immergeant quelque temps complètement dans le bain de teinture, puis lissant de suite lorsqu'on les a relevés.

On se sert, pour la teinture de cuves en bois bien unies à l'intérieur, ou mieux, de cuves en cuivre poli, sans rivures (pérolles) (pour éviter que les fils ne s'accrochent) (2).

Il faut avoir soin, avant la teinture, de mouiller la soie à l'eau douce, à la température de 50° C. environ.

Pour les nuances demandant un unisson parfait, il faut mouiller la soie au préalable dans une solution de « Savon universel » à 500 grammes de savon par 100 litres d'*eau douce de condensation.*

La dissolution est effectuée à la température de 50° C. environ, et lorsqu'elle est complète, on ajoute 100 à 200 centimètres cubes d'ammoniaque à 20° Bé par 100 litres de bain. Cette addition éclaircit de suite le léger trouble opalin que le savon a pu former ; on peut alors mouiller les écheveaux de soie embâtonnés sur leurs lissoirs.

Lorsqu'on désire teindre en nuances claires, on monte le bain de teinture pour 10 kilogrammes de soie, avec :

	Eau douce distillée ou eau de condensation de vapeur . .	250 à 300 litres
	« Savon Universel »	1,500 kilogr.
et		
	Ammoniaque à 20° Bé	500 cent. cubes

On entre les écheveaux de soie artificielle dans ce bain, à la température de 25° à 30° C., on donne deux lisses, *pour bien mouiller*, avant d'ajouter la matière colorante. On lève et on peut ajouter le colorant bien dissous à part, dans l'eau distillée, alcalinisée avec de l'ammoniaque.

On ajoute la dissolution du colorant peu à peu en abattant chaque fois les écheveaux dans le bain et donnant doucement trois ou cinq lisses.

On chauffe en même temps peu à peu pendant le lissage, à l'aide d'un serpentin de vapeur, jusqu'à obtenir, à la fin de l'opération, une température de 55 à 65° C. au maximum.

---

(1) Voir *Monit. Sc.*, février **1907**, p. 88.

(2) On peut teindre également en écheveaux, sur machines ; en bobines, sur appareils, etc. (L'appareil de E. Mertz, B. F., 364-913, 31 août 1906, peut s'appliquer dans ce dernier cas).

La durée de la teinture est assez variable, suivant le foncé de la nuance. Pour les nuances très claires, une demi-heure ; pour les nuances moyennes, 45 minutes sont suffisantes, et pour les nuances foncées, il faut environ une heure.

Pour *nuances moyennes*, on monte le bain de teinture pour 10 kilogrammes de soie, avec :

Eau de condensation	250 litres
Savon universel.	1 kilogramme
Ammoniaque à 20° Bé	300 cent. cubes

On entre les écheveaux à 25° C., et on ajoute peu à peu le colorant comme précédemment, en lissant chaque fois et en chauffant progressivement à l'aide du serpentin de vapeur, jusque vers 65° C.

Vers la fin de l'opération, si la nuance n'est pas assez foncée, on ajoute :

Phosphate de soude	500 grammes

ou

Sulfate de soude cristallisé	500 »

suivant le colorant employé.

Cette addition, on le sait, favorise l'épuisement du bain de teinture et fait tirer le colorant.

Pour *les nuances foncées et pour le noir*, on prépare un bain de teinture plus court :

Pour 10 kilogrammes de soie :

Eau douce.	200 à 150 litres
Savon Universel	750 grammes
Ammoniaque à 20° Bé	200 cent. cubes

On teint pendant une heure, à 60° C., en ajoutant la dissolution parfaite du colorant, progressivement. Vers la moitié de l'opération, on additionne de sulfate de soude cristallisé.

Pour les nuances foncées, on ajoute 1,500 kil. de sulfate de soude.

Pour les noirs, jusqu'à 2 kilogrammes.

Dans ce dernier cas, les bains de teinture ne s'épuisent pas. Ils peuvent donc servir constamment, il suffit de renforcer les vieux bains, avec environ le quart des proportions initiales d'eau de savon, d'ammoniaque et de sulfate de soude, et les trois quarts de la quantité du colorant employé pour le premier bain.

Quoi qu'il en soit, la teinture terminée, il suffit de rincer doucement avec précaution, dans une eau bien limpide, froide et de faible degré hydrotimétrique (eau de condensation).

On essore et on sèche.

Le séchage s'opère comme nous l'avons déjà détaillé précédemment, c'est-à-dire à basse température, 30°-35° C. au maximum pendant 24 ou 48 heures, sans tension ou *avec tension, si on désire conserver un brillant maximum.*

Remarques. — Certaines matières colorantes sont très difficiles à unir sur soie artificielle, elles tirent trop vite et se plaquent par places, ou elles ne teignent pas certaines parties.

Dans ce cas, on remarque souvent, après teinture et séchage, un certain nombre de petits points blancs qui n'ont pas été touchés par le colorant.

Quelquefois, on peut attribuer ce défaut au reflet intense et à l'éclat brillant de la soie artificielle ; mais, le plus souvent, en regardant de près, ces points blancs sont réellement un « *défaut de teinture* ».

Ce « *défaut de teinture* » provient-il, à proprement parler, du procédé de teinture employé ? ou provient-il d'un défaut inhérent à la fabrication de la soie artificielle (*hétérogénéité de la fibre*) ?

On a constaté que des soies de « premier choix », et de denier *bien régulier*, se teignaient d'une façon plus uniforme que des fibres de soie irrégulières.

D'autre part, dans les manutentions successives et dans les préparations des liqueurs-mères pour la filature de la soie, il est exact qu'une foule de considérations techniques sont à observer si on veut conserver une homogénéité relative à la matière.

On peut dire que l'homogénéité rigoureuse et absolue de la fibre n'existe pas. En premier lieu, la liqueur-mère employée pour le filage, change de composition avec le temps de *maturation* plus ou moins long qu'on s'impose.

Les réactions qui se passent pendant cette « *maturation* » sont soumises aux diverses constantes physiques qui président à toute réaction chimique : (influence de la masse ; influence de la température ; influence de la pression ; influence du temps ou « vitesse de réaction » ; influence des germes catalytiques..., etc.). En un mot, il est à peu près impossible au technicien, en présence de telles réactions, de se placer chaque fois dans des conditions aussi exactes que celles où il s'était placé auparavant.

Malgré la précision et l'exactitude rigoureuse vers lesquelles il tend à se placer, ces conditions étant souvent indépendantes de sa volonté, il ne lui appartient pas de certifier que les préparations effectuées sont parfaitement homogènes et exactement semblables aux précédentes.

Ceci posé, rien n'est plus évident que *l'homogénéité de la matière de la soie artificielle soit très irrégulière* et que, par conséquent, certaines matières colorantes qui unissent parfaitement dans le cas de fibres naturelles de même provenance et, par conséquent, *homogènes*, peuvent parfaitement donner des teintures barrées ou mouchetées sur certaines fibres artificielles (*hétérogènes*).

La teinture, dans ce cas, fait l'office de démontrer l'hétérogénéité plus ou moins prononcée de certaines fibres artificielles. C'est un moyen pratique de prouver cette hétérogénéité.

Cependant, il est nécessaire, malgré les inconvénients que le teinturier rencontre *et qui sont inhérents à la nature de la fibre artificielle*, que l'application des matières colorantes sur ces fibres intervienne justement pour cacher ces défauts.

L'Industrie tinctoriale doit unir ses efforts à ceux de l'Industrie de la Soie artificielle, pour corriger ce que l'une ou l'autre ne peuvent encore obtenir au point de vue pratique.

Dans cet ordre d'idées, lorsque la teinture, à l'aide des colorants directs pour coton, ne donne pas entière satisfaction pour la correction des défauts signalés, on peut par *le procédé de remontage avec les colorants basiques* obtenir un unisson plus parfait.

Dans ce cas, les fibres teintes sont introduites à nouveau, après rinçage à l'eau froide, dans un bain monté avec de l'eau douce :

	Pour 10 kilogrammes de soie	300 litres
et		
	Acide acétique	500 cent. cubes

La dissolution du colorant basique approprié est bien limpide.

On teint à froid ou vers 25° à 30° C. pendant une demi-heure environ.

Les parties mouchetées, qui n'étaient pas touchées auparavant par *la matière colorante azoïque diamine*, se recouvrent en partie, de sorte que, finalement, la teinture ressort plus unie qu'auparavant.

Nous donnons ci-dessous les principales matières colorantes azoïques unissant bien sur les diverses soies artificielles.

Matières colorantes Rouges et Roses.

Ecarlate Diamine 3B. — Rouges Diamines 4B; 6B; 10B. — Rouge Solide Diamine F. — Ecarlate Brillant Diamine S. — Benzo purpurine 4B; 10B. — Géramine G. — Géramine brillante B. — 3B. — Rouge chloramine 8BS. — Benzo-Bordeaux 6B. — Benzo-Rouge solide GL. — Benzo-Ecarlate solide GS. — 8BS. — Erica 2G. — Acétopurpurine 8B. — Rouges Thiazines, etc.

Matières colorantes Jaunes et Oranges.

Thioflavine S. — Jaunes solides Diamines A, FE et B. — Jaune Diamine CT. — Jaunes Oxydiamine GZ et TZ. — Orangés brillants directs J et R. — Orangé Diamine F. — Benzo Orange solide F. — Congo Orange R. — Orange Pluton G. — Chrysophénines G et R. — Jaune chloramine GG. — Jaunes Thiazols 3G, G et R. — Orange Congo G. — Jaunes et Oranges. — Pyramines, etc.

Matières colorantes Vertes et Bleues.

Bleu pur Diamine FF. — Bleus Diamine 2B ; 3B ; RN. — Bleu brillant Diamine G. — Bleu acier Diamine L. — Bleus Diamine BX et 3R. — Bleu Diaminéral R. — Bleus foncés Diamines R et B. — Bleus solides Diamines FFB, FFG ; G. — Benzo bleu RN. — Benzos Bleus solides BN ; G ; R ; 5R. — Benzo Bleu au cuivre 2B. — Benzo Bleu noir 5G. — Azurines brillantes B ; 5G ; 2R ; 5R. — Benzo Bleu brillant 6B. — Benzos Bleus solides BN ; R ; 5R. — Bleus Chicago 6B ; 4B ; RN ; 4R ; Bleu Colombie M. — Bleu solamine FF. — Verts Diamine G et B. — Vert noir Diamine N. — Benzos Verts foncés B ; GG. — Benzo Vert C. — Benzo olive. — Benzo Vert brillant B. — Bleus et Verts d'Oxamine. — Pyramines.

Colorants Violets et Bordeaux.

Héliotropes Diamines B ; G ; O. — Violets Oxydiamines B ; G ; R. — Violet Diamine N. — Rouge Violet Diamine. — Benzo violet solide R. — Benzo Violet RL extra. — Violet Colombie R. — Bordeaux Diamines B et S. — Congo rubis. — Congo rubine. — Benzo Bordeaux 6B. — Violets d'Oxamine.

Colorants Bruns, Gris et Noirs.

Bruns Oxydiamines G ; 3GN ; RN. — Bruns Diamines R ; M. — Catéchines Diamines 3G ; G ; B. — Benzos Bruns. — D ; 3G extra ; MC. — Au chrome G ; B. — Au chrome 5G. — Bruns Pluton GG ; NB ; R. — Brun Congo G. — Gris Diamine G. — Bleu noir Diamine B. — Noirs oxydiamines BG ; JEL ; JN ; JB et AT. — Noirs Jais Diamines SS ; CR ; RB. — Noir solide Di-

amine F. — Noirs Bleus directs B ; N. — Noirs noirs directs E extra ; T. — Noirs Pluton TG extra ; SS extra. — Noirs Colombie EA extra ; EAN extra. — Noir Zambèze F. — Noirs d'Oxamine, etc.

Ces quelques principaux exemples de colorants substantifs pour coton, employés seuls ou en mélange, fournissent une gamme de nuances intéressantes, mais, il y a lieu de renouveler *la remarque générale* déjà signalée plus haut, c'est *la rapidité* avec laquelle ces colorants tirent sur les soies et les textiles artificielles en général. Cette avidité est un gros inconvénient pour l'unisson des teintures. Il faut choisir parmi les colorants, ceux qui sont les plus solubles dans l'eau alcaline et savonneuse, pour éviter justement les teintures barrées ou mouchetées. D'autre part, lorsqu'on emploie des mélanges pour composer des teintes échantillonnées, il faut avoir soin de faire un choix judicieux parmi les individus chimiques colorants qui tirent de façon semblable.

A cette condition, le mélange de matières colorantes en dissolution fournira un bon unisson et une nuance absolument nette.

Les gris, les beiges, les cachous, les bruns et, en général, la plupart des nuances neutres ou nuances modes diverses sont difficiles à composer à cause des conditions ci-dessus à réaliser.

Le remontage avec les colorants basiques, tel que nous l'avons déjà indiqué précédemment, fournira un bon moyen pour corriger les défauts d'unisson ou de teinture inhérents à ces procédés.

On peut appliquer encore les remarques générales déjà signalées (pages 287 à 313 et pages 313 à 331) de notre ouvrage « *La Grande Industrie tinctoriale* », sur le Fixage des couleurs Diamines directes : 1° par teinture sur bain monté avec les huiles de pétrole solubles ou 2° avec les sels métalliques ; 3° par le remontage des Couleurs Diamines ; 4° par la teinture en colorants Diamines ou Primulines diazotables et copulables ; 5° par le traitement subséquent aux sels métalliques (Sulfate de cuivre. — Bichromates alcalins. — Fluorures de chrome,.. etc.).

Il faut cependant toujours observer le point capital important, qui doit être le guide de ces procédés : *C'est de ne faire subir aux fils de soie que les manipulations strictement nécessaires* (*le moins de manutentions possible*), pour éviter le feutrage inévitable qui se produirait par des opérations longues et répétées.

Le fixage à l'aide des huiles de pétrole solubles, qu'on introduit directement dans le bain de teinture, évite justement les manipulations subséquentes du diazotage, de la copulation ou du traitement aux sels métalliques, et à ce point de vue, il est important de le signaler.

En outre, ces huiles « tournantes » de pétrole, donnent du brillant au fil, et le rendent plus imperméable à l'eau lorsque la teinture est effectuée, et que le fil est séché.

On peut opérer de la façon suivante ; en montant un bain de teinture avec de l'eau douce de condensation :

Pour 100 kilogrammes de fils de soie artificielle :

	Eau douce à 30°-31° C.	300 litres
on ajoute	Ammoniaque à 21° Bé	0,500 litre
puis	Savon Universel	0,500 kilogr.
et	Huile de Naphtéine	1,500 litre

On donne 5 à 7 lisses dans ce bain, sans le colorant ; puis on introduit peu à peu la matière colorante dissoute à part dans l'eau distillée alcaline, et on teint à la façon habituelle jusqu'à la température de 60° C.

On lève, rince à grande eau (eau douce tiède, et eau douce froide), puis on sèche à 30°-35° C. à l'état libre ou très légèrement tendu.

Ce mode de fixage évite les traitements subséquents aux sels métalliques, ou les diazotages et copulations qui ne font que prolonger les opérations et énervent le fil.

On peut également, après cette teinture, couvrir les irrégularités qui auraient pu se produire (barrures ou mouchetages), par le *remontage* aux colorants basiques, ou aux bois de teinture (campêche, par exemple, pour les noirs).

Toutes les sortes de soies artificielles peuvent être teintes à l'aide de ces colorants, *la soie cupro-ammoniacale* se teint particulièrement d'une façon remarquable.

La teinture de la soie viscose est améliorée par la présence ou l'addition de bisulfite de soude au bain de teinture.

Teinture à l'aide des « colorants au soufre ».

D'une façon générale, cette teinture s'effectue de la même façon que celle des cotons, en ayant soin de ne pas élever la température du bain au dessus de 50° C., et de diminuer les proportions de colorant, de sulfate de soude ou de sel marin à employer.

On peut opérer comme nous l'avons indiqué dans notre ouvrage, pages 366 à 392.

On monte le bain pour 50 kilogrammes de soie artificielle, avec 1 000 litres d'eau douce, 5 kilogrammes de sel Solvay, 2 à 3 kilogrammes de « savon universel » et 3 kilogrammes de sulfure de sodium.

Le colorant bien dissous au préalable dans le bain, on entre les flottes de soie, et on monte peu à peu la température à l'aide d'un serpentin de vapeur. On manœuvre doucement en lissant avec précaution.

On peut employer des bâtons droits ou courbes, suivant les colorants employés, et suivant la façon plus ou moins brusque avec laquelle ils se précipitent sur les fibres.

On ajoute très peu de sulfate de soude à la fin de l'opération, et pour les nuances foncées seulement.

Avant de lever, on donne deux lisses, on exprime et on rince immédiatement dans de l'eau froide ou tiède à 25° C., contenant un peu de sulfure de sodium en dissolution.

On rince finalement à l'eau froide, on essore et on sèche.

On peut teindre ainsi les soies de Chardonnet, les soies de Glanzstoff et les soies Viscose.

Ces dernières même offrent l'immense avantage de pouvoir être teintes de suite au sortir de la filature ou du devidage, alors qu'elles sont encore totalement imprégnées de soufre.

Remarque. — On sait que la soie Viscose, lorsqu'elle vient d'être filée, contient une certaine quantité de soufre précipité, provenant de la coagulation par le sulfate d'ammoniaque de l'alcali cellulose xanthique. Ce soufre, à l'état de division extrême, imprègne les fibres au point de leur enlever toute souplesse, tout éclat et toute transparence.

Ces fibres, en un mot, ainsi imprégnées, n'offrent aucunement l'aspect de la soie, on pourrait, tout au plus, les comparer à des filaments rigides analogues aux crins.

Pour leur donner la souplesse et leur rendre leur éclat, il est nécessaire de leur faire subir des opérations ultérieures, consistant surtout à dissoudre le soufre dont elles sont imprégnées.

On les traite ensuite sous tension d'une façon analogue au procédé de mercerisage.

Le soufre est éliminé à l'aide d'une solution de sulfure de sodium, on lave, rince à l'eau douce et on passe au chlorage.

Dans le procédé de teinture à l'aide des colorants au soufre, cette opération préliminaire (traitement au sulfure de sodium) n'est plus nécessaire, puisqu'on teint justement en bain de sulfure de sodium.

Il y a donc, de ce fait, grande économie à teindre la soie Viscose à l'aide de ces colorants, car cette teinture supprime une opération et une manutention.

Le bain de teinture enlève du même coup le soufre des fibres, il les teint, leur donne la souplesse et le brillant.

Comme, d'autre part, il faut éviter le plus possible les manutentions exagérées qui feutrent le fil, on entrevoit donc l'immense avantage qu'acquiert ce procédé pour la teinture de *la soie Viscose.*

Les colorants au Soufre et le Noir d'aniline peuvent marcher de pair pour leur application sur les fils de soie Viscose non désoufrés. Ils éliminent du même coup le soufre des fibres sortant du devidage, sans traitement préalable au sulfure de sodium (1).

Principaux colorants au soufre employés sur soie artificielle.

(*Colorants immédiats*, *Katigenes*, *Thiogènes*, *Kryogènes*, *Pyrogènes*, *Titan*, *etc*).

Colorants Rouges et Roses.

Pourpre. Thiogène M. L. B.

Rouge Thioindigo B en pâte, de Kalle et Co.

	Teintures claires	Pour 50 kil. de soie artificielle
1 000 litres d'eau	Rouge Thioindigo B en pâte . . .	1,500 kilogrammes
	Sulfure de sodium	3 »
	Sel Solvay	5 »
	Savon Universel	3 »

On dissout le Rouge Thioindigo B à part, dans une portion de bain contenant 600 grammes de

(1) *La teinture en noir d'aniline d'oxydation sur soies viscose non désoufrées* est digne de remarque : Le soufre fixé dans les fibres n'offre aucun obstacle au développement de l'éméraldine, comme on aurait pu le croire ; il est au contraire un régulateur de l'*action oxydante* du chlorate et intervient pour tempérer la réaction.

sulfure de sodium dans 3 litres d'eau, on chauffe à 60° C. jusqu'à dissolution complète, et on porte le tout à 12 litres.

On verse cette dissolution dans le bain froid préparé comme ci-dessus, on agite et on entre les écheveaux.

On teint avec des bâtons courbés en lissant pendant 15 à 20 minutes.

Remarque. — Vu la difficulté d'unisson de ces nuances, il est bon de teindre par petites parties à la fois, 10 kilogrammes au maximum.

	Teintures foncées	Pour 50 kil. de soie artificielle
1 000 litres d'eau	Rouge Thioindigo B en pâte	10 kilogrammes
	Sulfure de sodium	5 »
	Sel Solvay	5 »
	Savon Universel	5 »

On ajoute à la fin de l'opération 20 à 25 % de sulfate de soude cristallisé ou de sel marin.

Colorants Orangés et Jaunes.

Orangé Immédiat C. — Jaune immédiat D, etc.

Colorants Verts et Bleus.

Olives Immédiats B 3 G. — Vert foncé Immédiat B. — Bleus Immédiats directs. — Indone immédiat.

Colorants Violets et Bordeaux.

Bordeaux immédiat G concentré. — Marron immédiat B concentré.

Colorants Noirs et Gris.

Noir immédiat brillant B. — Noirs immédiats NG ; NB ; NRT.

Bruns. — Cachous.

Cachous immédiats OG ; R. — Brun immédiat RR. — Brun noir immédiat D concentré. — Marron immédiat B concentré.

Teintures à l'aide des colorants acides et basiques.

Ainsi que nous l'avons exposé plus haut, on peut d'une façon générale teindre directement les soies artificielles à l'aide des colorants acides et basiques divers.

Les soies à la nitrocellulose, en particulier, se teignent *sans mordançage préalable.*

On monte le bain avec 1 000 litres d'eau douce et froide pour 50 kilogrammes de soie. On ajoute 5 à 6 % d'acide acétique ou formique, on entre les écheveaux et on donne 3 a 5 lisses avant d'ajouter le colorant.

On lève, on ajoute le colorant en plusieurs fois et on teint à la façon habituelle, en lissant et en chauffant progressivement jusqu'à 50°-60° C.

On lève, rince à l'eau froide, essore et sèche.

Les Soies « Glanzstoff » peuvent se teindre en colorants acides et basiques, avec mordançage préalable.

On procède au mordançage en tannin et antimoine, en manœuvrant les écheveaux pendant 2 heures environ, dans un bain chauffé à 60° C. environ et monté avec

Tannin en poudre	3 à 5 %
Acide acétique ou formique	1 %

On lève, on essore et on fixe le tannin par un second passage de 20 minutes ou 1/2 heure dans un bain froid contenant

Emétique ou Lactate d'antimoine (Antimonine)	2 à 3 %

On lève, on essore et on teint comme précédemment dans un bain légèrement acidulé avec de l'acide acétique ou formique.

Les Soies « Glanzstoff », ainsi traitées, conservent leur brillant, malgré le traitement au tannin.

Les Soies Viscose se teignent de préférence sans mordançage. La nature absorbante des fibres est suffisante pour permettre une bonne pénétration de la matière colorante et un fixage suffisant.

Principaux colorants acides et basiques à employer.

Colorants Rouges.

Eosines. — Erythrosines. — Rhodamines. — Roses Bengale. — Phloxines. — Irisamines. — Safranines. — Fuchsines. — Cerises.

Colorants Oranges et Jaunes.

Orange au Tannin R. — Paraphosphine R. — Thioflavine T.

Colorants Verts et Bleus.

Vert solide. — Vert brillant. — Vert Cristaux. — Bleus Méthylènes : nouveaux R 3 R ; BB ; N ; NNG. — Indazine. — Naphtindone BB. — Bleus nouveaux Méthylindone.

Colorants Violets et Bordeaux.

Violet Méthyl. — Héliothrope au tannin.

Bruns et Cachous.

Bruns Bismarck FF ; JJ.

Noirs et Gris.

Teinture à l'aide des Colorants sur mordants métalliques.

Jusqu'à présent, les teintures sur mordants métalliques ne présentent pas un intérêt sérieux pour leur application sur soie artificielle.

La manutention longue et pénible qu'il faudrait faire subir aux fils, est un inconvénient capital pour le feutrage. — Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet spécial qui pourrait se traiter, d'ailleurs, d'après les méthodes déjà connues pour les autres textiles eu égard à la façon générale dont se comportent les textiles artificiels.

Leur grande faculté d'absorption et leur fragilité à l'état humide doivent toujours guider en pareil cas.

Conclusion. — *Lorsqu'il sera possible de donner plus de ténacité et plus d'élasticité aux soies artificielles, aussi bien à l'état sec qu'à l'état humide, ces textiles pourront acquérir du même coup une valeur considérable.*

Nous avons résumé, dans la 4e partie de notre ouvrage, pages 987 à 1017, les principales méthodes de fabrication des soies artificielles.

Toutes sont basées sur *la transformation de la cellulose* en éthers cellulosiques ou en hydrocelluloses solubles, et par la coagulation ou la régénération de la cellulose à l'état insoluble au moment de la confection du fil. — Cette cellulose régénérée est, en général, une cellulose dépolymérisée de formule simple $(C^6H^{10}O^5)$, où l'exposant est très petit (peut être égal à 2), de sorte que cette cellulose simple aurait pour formule brute $C^{12}H^{20}O^{10}$.

Sous cette forme, elle ne possède pas une structure suffisante pouvant lui donner une rigidité et une élasticité en rapport avec la *lignocellulose* ordinaire végétale, comme le coton, par exemple.

Pour pouvoir rétablir cette structure, il faudrait, après l'obtention du fil, pendant sa formation, polymériser cette cellulose, au point de lui rendre sa nature primitive : la transformer, en un mot, en une cellulose de formule $(C^5H^{10}O^6)^n$ où l'exposant n serait plus grand.

Cette polymérisation de la cellulose peut s'obtenir d'une façon analogue à la polymérisation de certains composés organiques.

La température et la pression influent sur la polymérisation.

Exemple. — Nous savons que l'acide cyanique soumis à une certaine pression, et refroidi à une certaine température, se condense, ou plutôt se polymérise, en acide cyanurique et même en cyamélide.

$$3.\ C.\ Az.\ OH = C^3Az^3O^3H^3$$
3. A. Cyanique. — A. Cyanurique.

$$n.\ C.\ Az.\ OH = (C.\ Az.\ OH)^n$$
n. A. Cyanique. — Cyamélide.

La cellulose se comporterait de façon analogue, par un procédé approprié :

$$n.\ (C^6H^{10}O^5) = (C^6H^{10}O^5)^n$$
n. Cellulose simple. — Cellulose polymérisée.

Une autre qualité résidant dans *la régularité du fil* serait très importante à réaliser.

Cette question est surtout d'ordre mécanique. Lorsque les métiers à filer seront suffisamment perfectionnés pour donner un fil régulier de même grosseur et de même denier, il sera possible de confectionner des tissus comme les taffetas... etc., en pure soie artificielle.

Pour ne citer que ces deux points importants à perfectionner, on voit que les problèmes à résoudre ne manquent pas dans l'Industrie de la Soie artificielle.

Les qualités diverses à réaliser et les prix de revient à abaisser sont autant de facteurs qu'un labeur incessant doit chercher à atteindre.

Soies à l'acétate de cellulose. — Déjà les fils à base de cellulose régénérée de l'acétate de cellulose, possèdent des propriétés plus en rapport avec celles de la cellulose polymérisée.

Ces fils sont très résistants, aussi bien secs que mouillés. Ils se mouillent d'ailleurs très difficilement (comme les fils de coton).

Pour les teindre facilement, on doit monter le bain de teinture avec de l'eau douce, et un solvant comme *l'alcool* ou *l'acétone*

Dans l'eau pure ou dans l'alcool pur, l'acétate de cellulose ne se teindrait pas, *il faut un mélange des deux liquides* pour obtenir des teintures foncées et pleines.

Ainsi, en dissolvant 10 grammes de *Fuchsine* dans un mélange de 2 litres et demi d'eau et 2 litres et demi d'acétone, on peut teindre 100 grammes de soie à l'acétate de cellulose en nuance foncée. On lave à l'eau douce et tiède, on essore et on sèche fortement à 60°–80° C.

Avec 10 grammes de Jaune-Naphtol-S dissous dans un demi litre d'eau et un demi litre d'alcool mélangés, on peut teindre 20 grammes de soie à l'acétate, à la température de 70° C. La teinture dure une heure. On lave à l'eau, on essore, et on obtient finalement une nuance jaune très foncée.

Les fils à l'acétate de cellulose ne sont pas encore entrés dans le commerce courant des soies artificielles, ils ne sont pas encore assez souples, et le prix de revient est élevé. Cependant, ils présentent des qualités exceptionnelles sous d'autres rapports :

Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité, ce sont des isolants parfaits, etc. Jusqu'à présent, la production de fils réguliers, suffisamment souples et brillants, n'a pu être obtenue.

Chaque jour voit éclore des procédés tendant à la réalisation de toutes ces questions importantes ; peu à peu les difficultés sont vaincues, les procédés s'améliorent et les progrès s'accomplissent. On peut dire que l'*industrie de la soie artificielle*, toute récente, marche à grands pas.

En outre de cette industrie, celle des crins et des cheveux artificiels, celle des produits plastiques, etc., sont venues se greffer sur le même arbre, et toutes ces diverses branches ont des rapports communs.

SUR L'INVRAISEMBLANCE DE L'HYPOTHÈSE DE KÉKULÉ

Par M. **Raymond Vidal**.

D'après Kékulé, le groupement benzène comporte un squelette annulaire formé de six éléments de carbone, reliés entre eux par des liaisons alternativement simples et doubles. Cette conception manque absolument d'exactitude.

D'abord, d'après les faits, le benzène, type unique de condensation hydrocarbonée, de par son exception même, ne peut être représenté par un schéma cyclique où l'introduction de nouveaux éléments carbone déterminerait des homologies annulaires. En d'autres termes, le benzène ne peut être considéré comme formé par la soudure en cycle, d'une chaîne aliphatique, car ce phénomène serait invraisemblablement particulier à la série de l'hexane normal.

Ensuite, il n'est pas logique de limiter sans motif un groupement d'éléments dans une zone quand on peut l'envisager réparti normalement dans l'ensemble d'un espace sphérique.

D'ailleurs, dans le groupement annulaire, l'échange de liaisons est présenté comme distribué en nombre inégal entre le moins d'éléments possible, ce qui paraît d'autant moins admissible qu'en supposant rationnellement au contraire ces liaisons en nombre égal, entre le plus d'éléments possible, on explique la singularité du noyau benzène, sa double quinonisation en ortho et en para, ses trois cas de disubstitution et son origine aliphatique. Cette conception nouvelle a encore le mérite de révéler la transition du composé aliphatique, au composé aromatique, par une polymérisation d'un ordre fréquent, dont le sens, parfaitement méconnu jusqu'ici, rapproche le benzène d'une foule d'autres composés où le carbone est accouplé non plus avec lui-même, mais avec d'autres éléments.

Mais avant d'envisager cette hypothèse, il est indipensable de démontrer les inconséquences de celle de Kékulé. D'abord, la conception de la matière, comme un ensemble d'atomes solides, suspendus, on ne sait comment, dans l'espace pour donner des combinaisons dont les éléments peuvent s'écarter tout en restant combinés, ne répond à aucune réalité. En effet, des phénomènes, tels que la transmission à travers le vide ou la matière, de la chaleur, de la lumière, de

l'électricité, et l'existence d'éléments d'ordre spécial que révèle cette transmission, démontrent et la continuité de la matière et la pénétration ou dissolution de ses condensations ou éléments, connus ou inconnus les uns dans les autres, et par conséquent, l'existence de la matière dans un état différent, de l'état solide limité envisagé par la conception atomique.

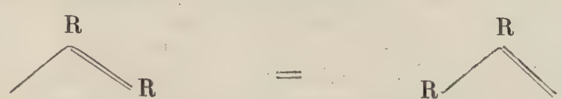
Par cette interprétation des phénomènes physiques et chimiques, on peut arriver à concevoir que le carbone, infusible aux plus hautes températures, puisse, dès qu'il est combiné à 1/12 de son poids d'hydrogène, donner par une solubilité inter-élémentaire différente, un gaz bouillant à environ — 100° C. ou que C^2H^6, C^2H^4, C^2H^2, en raison d'une solubilité inter-élémentaire égale, présentent une densité décroissante malgré l'élévation progressive de la proportion de l'élément lourd 12, vis-à-vis de l'élément léger 1. Ces considérations de principe, sur lesquelles je me propose de m'étendre plus tard, permettent d'ores et déjà de critiquer la représentation de l'hexagone de Kékulé dans l'espace, imaginée par M. Friedel.

En effet, ce dernier a été obligé d'admettre dans la circonstance deux invraisemblances fondamentales :

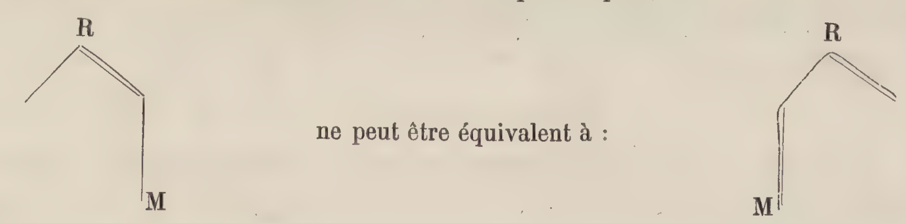
1° Il a conçu la matière comme divisible dans ses éléments jusqu'à une limite fixe définie dans l'espace par des plans géométriques, quand nous la percevons constamment variable et passant de l'état gazeux à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état solide, et inversement, c'est-à-dire dans des conditions qui excluent l'état de fixité même le plus limité, l'état atomique ;

2° Il a attribué à une condensation déjà complexe de la matière, la forme la plus simple possible, la forme tétraédrique qui, si la matière était réellement composée d'atomes, reviendrait à l'atome le plus simple.

En dehors de ces considérations de principe, on constate, dès qu'on veut l'appliquer, que l'hypothèse de Kékulé ne répond pas aux faits que révèlent les évolutions du noyau benzène. En effet, dans les cas de dihomo ou allo ortho-substitutions, on ne peut reconnaître que l'existence d'un seul représentant, quand le schéma hexagonal en implique toujours deux, malgré cette rectification inadmissible de Kékulé et de M. Friedel que :



Dans les diallo méta-substitutions, la même remarque s'impose, car :



Ces exemples typiques démontrent donc que chez Kékulé, la théorie est contredite par l'observation. L'évidence de ce fait aurait dû logiquement, depuis longtemps, imposer l'abandon d'une conception toujours contraire à la réalité.

Et cela d'autant plus que l'hypothèse de Kékulé a donné naissance à des idées inexactes, non seulement sur la constitution, mais encore sur la formation du noyau benzène.

On a vu plus haut que la supposition de ce noyau comme engendré par la soudure en cycle d'une chaîne aliphatique, doit être écartée en raison de l'inexistence d'homologues qu'impliquerait une pareille formation. Il ne reste donc plus à examiner que l'hypothèse de l'origine triacétylénique du benzène, à laquelle peut d'abord s'adresser la précédente critique.

Il convient ensuite de reconnaître que les résultats publiés sur les condensations hydro-carbonées ne sont pas absolument probants, et sont loin d'impliquer la condensation triacétylénique. En effet on connaît trois réactions :

1° En faisant passer un courant d'hydrogène dans l'arc voltaïque, on obtient de l'acétylène ;

2° En faisant passer de l'acétylène dans un tube porté au rouge, on obtient le benzène ;

3° En faisant passer un mélange d'acétylène et d'hydrogène dans un tube porté au rouge, on obtient de l'éthylène.

Ces résultats indiquent en somme trois solutions pour un même problème, car d'après les expériences 2 et 3, si l'hydrogène passant dans l'arc voltaïque était incomplètement transformé en acétylène, il devrait former avec ce dernier de l'éthylène, sinon, du benzène devrait prendre naissance, mais en aucun cas, de l'acétylène ne devrait exister si le fait de sa condensation en

benzène est exact. Et pourtant l'existence de l'acétylène est incontestable à de hautes températures, soit dans l'arc voltaïque, soit dans les combustions incomplètes. Ce fait infirme donc l'existence d'une condensation triacétylénique, dans le benzène et cela d'autant plus que l'on ne peut invoquer une réaction bien nette pour affirmer cette condensation, mais seulement la production d'un peu de benzène mêlé à d'autres hydrocarbures d'où il pourrait résulter, quand l'acétylène est porté au rouge.

D'ailleurs, cette formation du benzène par condensation acétylénique n'impliquerait en rien l'exactitude du schéma de Kékulé car C^6H^6, qui prend naissance dans un nombre infini de réactions pyrogénées, notamment quand on enlève par le cuivre au rouge 3 Cl, 3 Br ou 3 I à $CHCl^3$, $CHBr^3$, CHI^3, ne se forme jamais, même quand, une température relativement élevée, à 250° C. on déshydrate complètement le glycol par le phospham en produisant de l'acétylène à l'état naissant.

$$2\,C^2H^4(OH)^2 + PAz^2H = 2\,C^2H^2 + PO^4H(AzH^4)^2.$$

Dans un autre ordre d'idées, la supposition d'une gymnastique d'éléments tetraédriques dans le noyau benzène, pour expliquer les phénomènes de la quinonisation avec l'hexagone de Kékulé fait bien voir le rôle néfaste que la conception de cet auteur a joué dans l'évolution de la chimie organique, en faisant méconnaître le sens de réactions sans nombre.

En effet, la quinonisation, loin d'être un état exceptionnel de la molécule aromatique, est l'état normal de la molécule organique, résultant non seulement d'accouplements homo-élémentaires, tels que C — C, mais encore d'accouplements allo-élémentaires C — O ou C — Az. Car la quinonisation consiste essentiellement en une dépolymérisation organique.

Elle sera, de ce fait, dépendante de polymérisations correspondantes qui peuvent être simples ou doubles, ou peut-être encore plus complexes, suivant les circonstances. On aura donc ainsi à constater des dépolymérisations qui pourront être simples et partielles, simples et totales, doubles et partielles, et doubles et totales.

On comprend sans peine que les phénomènes de polymérisations se passent surtout entre accouplements binaires R — R ou R — M, parce qu'en supposant une condensation moléculaire de trois de ces groupements, dans des sens quelconques, d'un espace sphérique, on arrive à un schéma spécial et unique, qui implique un échange *égal de liaisons, entre le plus grand nombre possible d'éléments.*

R
R R
R R
R

Les accouplements organiques binaires susceptibles de cette polymérisation sont principalement

$$C = O,\ C = S,\ Az \equiv C,\ Az = C,\ C - C,\ C = C,$$

dont les dérivés substitués peuvent être considérés comme les résultats quinoniques de dépolymérisations.

Avec cette conception, nous allons trouver, dans la série aliphatique, nombre de polymères quinonisables, notamment dans les dérivés forméniques, cyaniques, etc. Ces polymérisations, suivant le schéma ci-dessus, auront l'avantage d'expliquer de nombreux cas d'isomérie.

Ainsi, d'abord les quinoniques :

aldéhyde formique $C\begin{matrix}H^2\\O\end{matrix}$ aldéhyde acétique $C\begin{matrix}H\\CH^3\\O\end{matrix}$

donneront les polymères

CH²
O O
H²C CH²
O

Trioxyméthylène

C — CH³, H
O O
CH³ — HC C — CH³ (H)
O

Paraldéhyde

auxquels correspondent des dérivés sulfurés

S, H^2C, CH^2, S, S, CH^3

S, CH^3, HC, CH, CH^3, S, S, CH^3, C, H

Si l'on passe à la série cyanique, les quinones imidoïdes C — AzH, C ≡ $AzCH^3$, OC = AzH donnent aussi de nombreux polymères, dont trois dérivés de l'acide cyanique, ou de ses sels, expliquent facilement par des différences de constitution, les trois cas d'isomérie de l'acide cyanurique.

Az — OH, C, C, HOAz, Az—OH, C

Az, HOC, COH, Az, Az, COH

AzH, O=C, C=O, HAz, AzH, C = O

Acides cyanuriques — Carbonylamine

Les polymérisations cyanhydriques également comportent deux cas d'isomérie

AzH, C, C, HAz, AzH, C

Az, HC, CH, Az, Az, CH

confirmées par l'existence d'éthers cyanhydriques polymérisés et de carbylamines correspondantes.

A ces cas de polymérisations simples, s'ajoutent des cas de polymérisations complexes. En effet, quand les molécules polymérisées s'y prêtent, des échanges de liaisons peuvent se faire entre carbones voisins non reliés entre eux.

Ainsi, le benzène, et peut-être le para cyanogène, trouvent leur origine dans une double polymérisation. En effet, d'accouplements binaires H^3C — CH^3 H^2C = CH^2, peut d'abord prendre naissance par polymérisation primaire

CH^2, H^2C, CH^2, H^2C, CH^2, CH^2

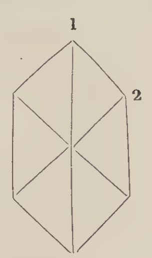
Triéthylène ou hexahydrure de benzène

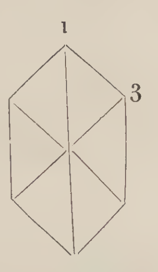
et ensuite par polymérisation secondaire :

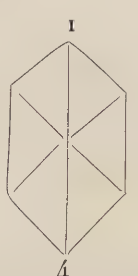
CH, HC, CH, HC, CH, CH

Benzène

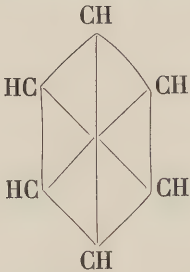
Cette conception du noyau benzène explique d'abord l'existence de l'hexahydrure de benzène avec des propriétés indiquant une modification constitutionnelle du noyau originaire, ensuite, conformément à l'expérience, elle implique seulement trois cas de disubstitution, parce que dans le nouveau schéma 1 — 2 = 1 — 6 et 1 — 3 = 1 — 5.







Enfin, les deux types de quinonisation partielle, que l'on constate dans le noyau benzène, résultent dans le schéma

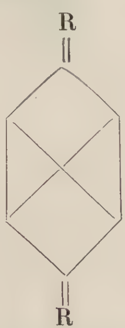


d'une ou plusieurs dépolymérisations partielles secondaires (ortho-quinonisation) ou d'une ou plusieurs dépolymérisations partielles primaires (para-quinonisation)

= R

= R

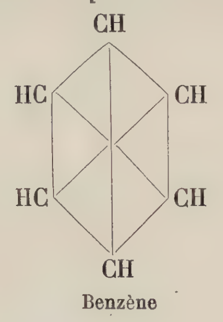
Orthoquinonisation



Paraquinonisation

La polymérisation totale secondaire donne l'hexahydrure de benzène.

Les dépolymérisations aromatiques, n'ont pas exclusivement lieu entre seuls accouplements binaires C — C, mais aussi entre accouplements binaires C — C et C — Az à la fois, ou entre C — Az seulement. On peut avoir ainsi



Benzène

CH

HC CH

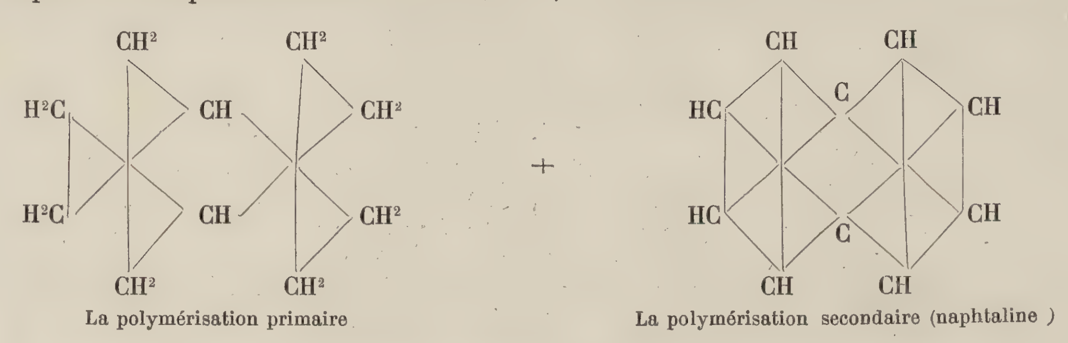
HC CH

Az

Pyridine

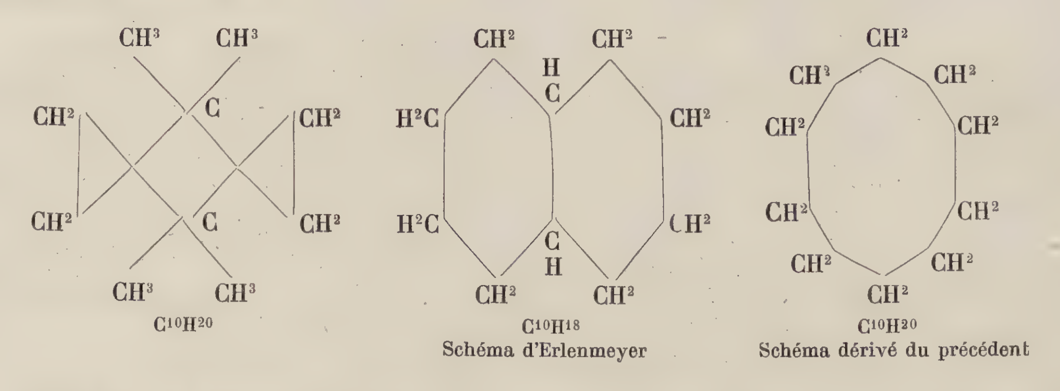
O-diazine pyridazine	M-diazine pyrimidine	P-diazine pyrazine	Acide tricyanhydrique hypothétique représenté par son dérivé triphénylé (cyaphénine).

Le mécanisme de la polymérisation dans la naphtaline, la quinoléine, l'isoquinoléine, la cinnoléine, la quinazoline, la quinoxaline s'explique par un échange de liaisons entre cinq quelconques des accouplements binaires C — C C — Az, ainsi avec C — C on a



La polymérisation primaire — La polymérisation secondaire (naphtaline)

Ce mécanisme permet de concevoir, conformément à l'expérience, une série d'hydrures représentés par de nombreux isomères en $C^{10}H^{16}$ et en $C^{10}H^{18}$, et des hydrures en $C^{10}H^{20}$, qui sont inexplicables par le schéma d'Erlenmeyer qui, au delà de $C^{10}H^{18}$, implique un anneau en C^{10} dont les faits démontrent l'inexistence.



$C^{10}H^{20}$ — $C^{10}H^{18}$ Schéma d'Erlenmeyer — $C^{10}H^{20}$ Schéma dérivé du précédent

D'après les faits énumérés, il est facile de reconnaître que la conception des polymérisations organiques, telle qu'elle vient d'être présentée, répond parfaitement aux constatations de l'expérience, qualité dont sont absolument dépourvus les schémas de Kekule et d'Erlenmeyer, qui ne se présentent plus que comme théories sans portée, dont le succès immérité demeure aussi inexplicable que les évolutions des noyaux benzène et naphtalène par le schéma annulaire.

ALCALOÏDES

Constitution de la Fenchone et de ses dérivés.

Par **M. F. W. Semmler.**

(*Chemiker-Zeitung*, n° 103, p. 1313 ; 2712, XXIX.)

Au mois de janvier dernier j'ai fait à la Société chimique allemande une communication sur la constitution de deux fenchènes semicycliques ; en me basant sur les essais d'oxydation effectués, qui ont fourni un acide apocamphorique isomère $C^9H^{14}O^4$, j'ai pris en considération les deux formules suivantes :

CH
CH^2 — — CH^2
CH^3—C—CH^3
CH^2 — — CH = CH^2
CH
I

et

CH
CH^3 CH^3 >C — — CH^2
CH^2
— C = CH^2
CH
II

Je désigne le fenchène I sous le nom de « Camphofenchène » et le fenchène II sous celui de « Isofenchonefenchène »

La formule I coïncide avec la formule attribuée d'une part par Kondakow et Lutschinin (1) et d'autre part par Wallach (2) à l'un des fenchènes, qui peut être obtenu d'une façon différente (voir d'autre part). Au cours de mes recherches sur la fenchone et ses dérivés, je me suis rendu compte dans ces dernières années que la formule :

CH
CH^2 — — CO
CH^3 . C . CH^3
CH^2 — — CH — CH^3
(1)
CH
III

établie par Wallach pour la fenchone (3) et considérée depuis comme exacte (4), ne peut plus rendre compte des faits. Pour établir sa formule de la fenchone, Wallach s'était surtout appuyé sur le fait que la fenchone fournit du m-cymène par déshydratation, tandis que le camphre, au contraire, donne du p-cymène. La plupart des autres réactions peuvent aussi s'expliquer par la formule de Wallach bien que souvent ce soit avec beaucoup de peine. Dans ces dernières années, j'ai cependant obtenu des produits de dédoublement qui me paraissent en désaccord avec cette formule.

Il faut tout d'abord remarquer que la formation des fenchènes semicycliques peut être déduite de la formule de la fenchone de Wallach si l'on suppose, avec Kondakow, qu'il se produit, dans la formation du chlorure de fenchyle à partir de l'alcool fenchylique, une isomérisation en chlorure de fenchyle tertiaire, l'atome de chlore de ce dernier étant uni au même carbone (C_1) que le groupe méthyle ; par départ d'acide chlorhydrique sur la chaîne latérale, le fenchène de formule I peut alors se produire. Mais le chlorure de fenchyle tertiaire peut encore donner naissance à un deuxième fenchène semicyclique, avec une transformation analogue à celle qui se produit en passant du camphre à la série du camphène C_1 s'unissant à C_5 avec rupture du noyau entre C_1 et C_6 de la façon suivante :

CH
(3)
CH^2 — (4) (2) — CH^2
CH^3—C—CH^3
CH^2 — (5) (1) — Cl — CH^3
(6)
CH

⟶

CH
CH^2 — — CH^2
CH^3—C—CH^3
CH — — C = CH^2
CH^2

(1) *Journ. prakt. Chem.*, **1900** (II), LXII, 1 ; *Chem. Zeit.*, **1901**, XXV, 131.
(2) *Lieb. Ann. Chem.*, **1901**, CCCXV, 273. — (3) *Lieb. Ann. Chem.*, **1886**, CCC, 319.
(4) *Journ. Chem. Soc.*, **1898**, LXXIII, 708 ; *Chem. Zeitg*, **1898**, XXII, 527.

La dernière formule est identique à la formule du fenchène II ci-dessus ; il faut remarquer de plus que dans la transposition analogue du camphène nous n'avons jamais obtenu qu'un seul et même camphène, ce qui ressort tout de suite d'ailleurs de la comparaison des formules, de sorte que nous ne pouvons avoir dans la série du camphène qu'un seul camphène semicyclique. Une telle formation des deux fenchènes semicycliques ne peut cependant être déduite de la formule de Wallach que si en fait l'isomérisation du chlorure de fenchyle secondaire, devenant sans aucun doute primaire, se produit aussi vite qu'on l'a supposé jusqu'à présent. Cependant dans des recherches que j'ai effectuées avec le chlorure de menthyle et d'autres chlorures, il se forme, en prenant quelques précautions, en évitant principalement une température trop élevée, etc. du chlorure secondaire qui ne se transpose pas facilement. Il se produit cependant beaucoup de chlorures secondaires isomères, qui sont dus à une isomérie ins et trans ou bien dans des systèmes bicycliques, comme le bornéol et l'alcool fenchylique, à ce que l'atome de chlore se trouve du même côté que l'atome de carbone du pont ou non.

Il semble donc que dans la substitution de l'halogène à l'hydroxyle, dans de tels systèmes bicycliques, l'halogène ne se met pas seulement simplement à la place de l'hydroxyle, mais qu'il permute avec l'atome d'hydrogène lié au même atome de carbone, de sorte que l'halogène se trouve maintenant de l'autre côté du noyau que l'atome de carbone du pont. On pouvait dès lors expliquer, par exemple, la différence entre le chlorure de bornyle et le chlorure d'isobornyle par une position différente de l'atome de chlore dans l'espace par rapport à l'atome de carbone du pont. Mais si l'on n'admet pas un déplacement aussi facile, par exemple la transformation du chlorure secondaire en chlorure tertiaire, la formation des fenchènes semicycliques ne peut plus s'expliquer par la formule de la fenchone de Wallach. Mais ce sont surtout les résultats de l'oxydation qui m'ont contraint à mettre en doute la formule jusqu'à présent considérée comme exacte de la fenchone, car j'ai obtenu, à partir de la fenchone de l'acide diméthyltricarballylique et de l'acide isocamphoronique, et aucun acide méthylcétonique ; de plus, une transposition me paraît peu possible en ayant opéré en solution neutre ou en solution alcaline. La formule ci-dessous me paraît rendre mieux compte des faits :

CH
CH^2 — — $C(CH^3)(CH^3)$
CH^2
CH^2 — — CO
C
CH^3

IV (Fenchone)

Cette formule peut facilement expliquer, sans transposition, le passage à l'acide diméthyltricarballylique :

CH
CH^2 — — $C(CH^3)(CH^3)$
$COOH$
$COOH$ $COOH$

et à l'acide isocamphorique :

CH
CH^2 — — $C(CH^3)(CH^3)$
CH^2
$COOH$ $COOH$ $COOH$

L'acide diméthyltricarballylique obtenu fond à 152° et ne donne aucun abaissement de point de fusion avec l'acide diméthyltricarballylique obtenu à partir du pinène. Par une nouvelle oxydation, cet acide diméthyltricarballylique donne naissance à l'acide diméthylmalonique déjà obtenu par Wallach. Il faut mentionner ici que Gardner et Cohbum [1] avaient déjà obtenu, par oxydation de la fenchone, mais avec l'acide nitrique concentré, de l'acide diméthyltricarballylique et de l'acide isocamphoronique. Cette nouvelle formule de la fenchone s'accorde parfaitement avec toutes les transpositions et réactions, mais surtout avec les propriétés physiques, tandis que ces dernières me paraissent en opposition avec la formule de Wallach. Parmi les réactions chimiques, la transformation de la fenchone en m-cymène a été l'une des réactions les plus nettes sur lesquelles on basait la formule de la fenchone adoptée jusqu'à présent. Mais la formule que je viens d'établir explique aussi très bien cette transformation ; comme elle se produit en solution acide, nous avons les réaction ssuivantes :

CH
CH^2 — — $C(CH^3)(CH^3)$
CH^2
CH^2 — — $C(OH)(OH)$
C
CH^3

Penchone

⟶

CH
CH^2 — — $C(CH^3)(CH^3)$
CH^2
$HOHC$ — — COH
CH
CH^3

Combinaison intermédiaire

(1) *Journ. Chem. Soc.*, **1898**, LXXIII, 708 ; *Chem. Zeitg.*, **1898**, XXII, 527.

CH
CH^2 — — CH^2
CH^3—C—CH^3
HOHC — — CH — CH^3
COH
Combinaison intermédiaire

→

C
HC — — CH
CH^3—C—CH^3
H
HC — — C — CH^3
CH
m-cymène

Nous voyons que cette transposition de la fenchone dans les combinaisons intermédiaires qui appartiennent à la série du camphofenchène est la même que la transposition du camphre dans la série du camphène ; elle ne rencontre donc par ce fait aucune difficulté. A mon avis on a donné à la transformation de la fenchone en m-cymène un trop grand poids pour l'établissement de la formule de la fenchone, car cette réaction se poursuit en solution acide et plusieurs transpositions peuvent se produire. La nouvelle formule de la fenchone met en lumière la grande ressemblance que le camphre montre avec la fenchone, car à mon avis la plupart des réactions du camphre sont dues à un système pentocéanique particulier, dans lequel à côté du groupe CO se retrouve un atome de carbone tertiaire qui porte un groupe méthyle ; la même disposition se trouve dans la nouvelle formule de la fenchone. Les différences entre la fenchone et le camphre résultent du fait qu'il y a dans le camphre un groupe CH^2 à côté du groupe CO, tandis que dans la fenchone au contraire, il y a un atome de C diméthylé. La fenchone présente surtout les mêmes réactions relativement à la formation des terpènes semicycliques ; et des réactions différentes dues principalement à ce que dans le camphre le groupe CH^2 voisin est très apte à réagir, tandis que dans le fenchone, l'atome de carbone diméthylé voisin ne se prête pas aux réactions.

En chauffant la fenchone avec la potasse alcoolique, je n'ai pu obtenir aucun acide $C^{10}H^{18}O^2$ correspondant à l'acide campholique ; il ne s'est produit que très peu d'acide ; presque toute la fenchone reste inaltérée, après avoir été chauffé, pendant une heure à 200° environ. Tandis que le camphre, en raison du groupe CH^2 voisin du CO, fournit par oxydation, avec l'acide nitrique concentré, l'acide camphorique bibasique, la fenchone est extraordinairement stable vis-à-vis de ce réactif, tellement qu'on peut la chauffer un certain temps avec lui sans qu'il se produise d'oxydation. Si la formule de Wallach était au contraire exacte, l'oxydation devrait se poursuivre plus facilement, car à côté du groupe CO se trouvent des groupements CH.

D'après la nouvelle formule, la réduction de la fenchone fournirait l'alcool fenchylique ; celui-ci donne des chlorures secondaires qui, comme le mélange de chlorures obtenus à partir du bornéol, peuvent fournir par départ d'acide chlorhydrique les deux fenchènes semicycliques dont il a été ci-dessus question ; au contraire, avec le chlorure d'isobornyle, si nous le considérons comme un chlorure de bornyle stéréoisomère, on ne peut obtenir qu'un seul terpène semicyclique, le camphène, comme on l'a exposé ci-dessus, même si la rupture du noyau se produit aux deux places possibles.

L'existence d'un alcool isofenchylique (1), comme celle d'une isofenchone, peut également s'expliquer d'ailleurs par la nouvelle formule. L'alcool isofenchylique pouvait être le deuxième alcool seconcondaire stéréoisomère de l'alcool fenchylique, ou bien au contraire, il pouvait appartenir au type « Isofenchonefenchène » et avoir la constitution suivante :

CH
CH^2 — — C$\langle$$CH^3$ CH^3
CH^2
CH^3 — CH — — CHOH
CH

Par oxydation de l'alcool isofenchylique on obtient l'isofenchone qui ne se distingue de la fenchone que par la place du groupe méthyle. Le passage de l'alcool fenchylique à l'alcool isofenchylique pouvait également reposer sur le passage d'un des systèmes pentocéanique à l'autre. La courbe dressée par Bill (2) se présente en faveur de la nature secondaire de l'alcool isofenchylique ; je supposerai cependant sous réserve que l'alcool isofenchylique est un stéréoisomère de l'alcool fenchylique secondaire et que c'est dans l'oxydation par l'acide chromique que se produit la transposition du système pentocéanique par laquelle l'isofenchone se forme ensuite, celle-ci donne en effet par réduction un alcool qui n'est identique ni à l'alcool fenchylique, ni à l'alcool isofenchylique.

Non moins importantes me paraissent cependant les propriétés physiques de la fenchone, qui concordent avec la nouvelle formule, le point d'ébullition en particulier, qui est de 193-194° pour la fenchone, tandis que le camphre bout à 204° environ. La fenchocamphorone $C^9H^{14}O$, qui donne par oxydation le « camphofenchène » désigné ci-dessus par I, bout à 202° et fond à 109-110°, tandis que la

(1) *Journ. prakt. Chem.*, **1900** (II) LXXI, 293 ; *Chem. Zeitg.*, **1900**, XXIV, 135.
(2) *Chem. Zeitg.*, **1900**, XXIV, 135.

camphénilone $C^9H^{14}O$ bout à 192-195°. Le camphre et la fenchocamphorone par suite vont ensemble et de même la fenchone et la camphénilone ; les formules pour le camphre et la fenchocamphorone fusible à 109-110° sont les suivantes :

CH
CH^2 — — CH^3
CH^3—C—CH^3
CH^2 — — CO
C
CH^3

Camphre

CH
CH^2 — — CH^2
CH^3—C—CH^3
CH^2 — — CO
CH

Fenchocamphorone

Par suite, le camphre est de la fenchocamphorone méthylée en position α ; le point d'ébullition paraît n'être que peu élevé par l'introduction du groupe méthyle en position, comme on l'a observé aussi dans les composés cycliques hydrogénés. Si nous comparons la nouvelle formule de la fenchone et celle de la camphénilone, nous voyons qu'il y a entre les deux molécules la même relation :

CH
CH^2 — — C(CH^3)(CH^3)
CH^2
CH^2 — — CO
C
CH^3

Fenchone

CH
CH^2 — — C(CH^3)(CH^3)
CH^2
CH^2 — — CO
CH

Camphénilone

Dans ce cas, la fenchone paraît être une camphénilone méthylée en position *o*. D'après la formule de Wallach, la fenchone devait être une fenchocamphorone (bouillant à 202°) méthylée, mais alors le dérivé méthylé bouillirait 10° plus bas, comme le composé nor ce qui est en contradiction avec les données actuelles. L'une des deux formules, celle de la fenchocamphorone ou celle de la fenchone, doit donc être fausse ; mais à la suite des recherches de Wallach, la formule de la fenchocamphorone, en tant que norcamphre, me paraît être très soutenue, surtout par le passage net à l'acide apocamphorique, qui peut être aussi obtenu par le permanganate de potassium. De plus, la formule de la camphénilone, paraît être assez certaine d'après les données actuellement connues, de sorte que la comparaison des points d'ébullition est favorable à la nouvelle formule de la fenchone.

Il existe de plus un fait frappant, c'est que la série de la fenchone présente des points de fusion plus bas que ceux de la série du camphre ; par cela aussi la fenchone se rapproche de la camphénilone, qui de tous les composés $C^9H^{14}O$ appartenant à cette série, présente le point de fusion le moins élevé. La constitution des autres dérivés de la fenchone se déduit d'elle-même de la nouvelle formule.

Sur la Scopolamine et la Scopoline.

Par **M. Schmidt.**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXLIII, p. 559)

Mes premières recherches sur la scopolamine (1) ont montré que cette base se dédouble facilement par l'eau de baryte à l'ébullition en *scopoline* et *acide atropique* :

$$C^{17}H^{21}AzO^{4} = C^{8}H^{13}AzO^{2} + C^{9}H^{8}O^{2}$$

Scopolamine — Scopoline — Acide atropique

On obtient le même résultat que l'on emploie comme matière première la scopolamine active ou la base inactive. Cette décomposition de la scopolamine rappelle celle que subissent l'atropine et l'hyoscyamine dans les mêmes conditions en se dédoublant en tropine et acide atropique

$$C^{17}H^{23}AzO^{3} = C^{8}H^{15}AzO + C^{9}H^{8}O^{2}$$

Atropine, hyoscyamine — Tropine — Acide atropique

Dans d'autres rapports aussi, il ne faut pas négliger les ressemblances qui existent entre la tropine et l'hyoscyamine et la scopolamine active et inactive. C'est ainsi que les recherches que nous avons faites, M. W. Luboldt et moi, sur la scopoline, base de dédoublement de la scopolamine, ont démontré que c'est une base tertiaire comme la tropine. Elles ont, de plus, signalé que la tropine et la scopoline renferment un groupe hydroxyle et que dans les deux bases l'atome d'azote est lié suivant le schéma $> AzCH^{3}$.

Ces relations entre la tropine et la scopoline semblent pouvoir s'exprimer simplement par une formule que Eykman a déduite physiquement (par des observations d'indices de réfraction) pour la scopoline, en tenant compte de la formule établie par Merling pour la tropine :

```
            CH²                                   CH²
             |                                     |
     HC —         — CH²                    HC —         — CH²
          CHOH                                  CHOH
              CH²                                  CO
    H²C —         — CH                     H²C —        — CH
             |                                     |
           AzCH³                                 AzCH³
```

Tropine Merling — Scopoline (Eykman)

Bien que toutes les observations faites jusqu'alors concordaient avec la formule ci-dessus dans la scopoline, à part que l'existence du groupe CO n'avait pas été démontrée, dans ces derniers temps cependant cette formule est devenue douteuse, surtout depuis que R. Willstaetter a, dans ses belles recherches, montré que la tropine renferme non pas un noyau hexagonal, mais seulement un noyau pentagonal.

```
CH² — CH ——— CH²
 |     |       |
     Az.CH³   CHOH
 |     |       |
H²C — CH ——— CH²
```

Tropine (*Willstaetter*).

Dans les nouvelles recherches, que je joins au travail de M. Luboldt, et que j'ai entreprises pour éclaircir la constitution de la scopoline, j'ai eu principalement pour but de caractériser le deuxième atome d'oxygène contenu dans la molécule de cette base et j'ai essayé de constater si, conformément à la formule de Eykman, la scopoline renferme un groupe cétonique ou non. Les nombreuses recherches, que j'ai effectuées dans cette voie, m'ont demandé beaucoup de temps, beaucoup de matières, mais n'ont conduit qu'à des résultats négatifs.

La présence d'un groupe cétonique dans la molécule de scopoline avait d'abord paru assez vraisemblable, car M. W. Luboldt avait réussi par méthylation complète de la scopoline, à obtenir une combinaison non azotée qui fournissait, semblait-il, un produit de réaction avec la phénylhydrazine.

(1) *Archiv. der Pharm.*, 1892, 1894, 1898.

Action de l'hydroxylamine sur la scopoline

J'ai d'abord cherché à faire réagir directement la scopoline avec l'hydroxylamine, sans cependant atteindre le but fixé. Même en variant les conditions d'expérience, je n'ai jamais observé la formation d'une oxime et tous les produits de la réaction abandonnaient, au contraire, de la scopoline inaltérée. Cette dernière a été identifiée par son point de fusion et par sa transformation en sel double d'or.

Dans la préparation de ce sel double. j'ai quelquefois observé la formation d'un chlorure d'or qui s'écarte, aussi bien par la forme cristalline que par la composition, du chloraurate de scopoline ordinaire. Tandis que ce dernier se sépare des solutions concentrées en petits cristaux groupés en forme de plume, qui se transforment, en séjournant dans l'eau-mère plus ou moins longtemps, en cristaux compacts, jaune orangé, de formule

$$(C^8H^{13}AzO^2, HCl + AuCl^3 + {}^1/_2 H^2O)$$

le sel double d'or préparé avec les produits de la réaction de l'hydroxylamine se présente en lamelles brillantes et, si l'on évapore lentement les solutions en question, en grosses tables rhombiques de formule

$$(C^8H^{13}AzO^2, HCl + AuCl^3 + H^2O)$$

Par recristallisation de ce dernier sel, on obtient soit directement de nouveau des lamelles brillantes, soit des cristaux groupés en forme de plume qui, par séjour dans l'eau-mère, se transforment cependant peu à peu de nouveau en lamelles brillantes.

C'est au même sel d'or que je suis arrivé en identifiant les produits obtenus dans l'action de différents réducteurs de la scopoline.

Les sels doubles d'or de différentes provenances :

a) Du produit de l'action de l'hydroxylamine,
b) Du produit de l'action de l'amalgame de sodium,
c) Du produit de l'action du sodium dans l'alcool amylique bouillant,

ont fourni les données analytiques suivantes :

a) 0,2947 gr. ont perdu à 100° 0,0102 gr. ;
b) 0,2469 gr. ont perdu à 100° 0,0091 gr. ;
c) 0,2270 gr. ont perdu à 100° 0,0073 gr.

	Trouvé			Calculé pour
	a	*b*	*c*	$C^8H^{13}AzO^2HCl + AuCl^3 + H^2O$
H^2O	3,58	3,64	3,29	3,51

a) 0,2845 gr. de sel anhydre renferment 0,1127 gr. de Au ;
b) 0,2370 gr. de sel anhydre renferment 0,0935 gr. de Au ;
c) 0,2293 gr. de sel anhydre renferment 0,0902 gr. de Au.

	Trouvé			Calculé pour
	a	*b*	*c*	$C^8H^{13}AzO^2 . HCl + AuCl^3$
Au	39,61	39,45	39,33	39,71

Pour le point de fusion : 225-226°, ce sel double d'or a présenté, après dessiccation, peu de différence avec le chloraurate de scopolamine ordinaire : 223-225°. Le *chlorhydrate*, préparé avec ce sel d'or, n'a présenté aussi, dans la forme et dans la composition, aucune différence essentielle avec le chlorhydrate de scopoline.

0,2703 gr. ont perdu à 100° 0,0236 gr. et ont fourni 0,185 gr. d'AgCl.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{13}AzO^2 . HCl + H^2O$
H^2O	8,73	8,59
HCl	17,40	17,42

Le *chloroplatinate*, préparé à l'aide de ce chlorhydrate, diffère, au contraire, dans la forme et dans la composition, du chloroplatinate de scopoline. Tandis que ce dernier se présente en cristaux rouge brun, translucides, fusibles à 228-230° de formule

$$(C^8H^{13}AzO^2, HCl) PtCl^4 + 2H^2O$$

le premier sel cristallise en prismes jaune rouge, brillants, *anhydres* fusibles à 228°.

0,2086 gr. n'ont rien perdu à 100° et ont donné 0,0564 gr. de Pt.

	Trouvé	Calculé pour $(C^8H^{13}AzO^2 . HCl)^2 PtCl^4)$
Pt	27,04	27,08

La scopoline isolée du sel d'or en lamelles fondait, comme le produit direct du dédoublement de la scopolamine, à 110° et bouillait à 241-243°. Cette propriété de la base libre prouve qu'il s'agit ici non pas d'une dissemblance des bases elles-mêmes en question, mais seulement d'une différence due à une teneur variable en eau de cristallisation. Les diverses formes du chloraurate de scopoline font l'objet de déterminations cristallographiques ; quand elles seront terminées, je reviendrai sur ce sujet, en ajoutant quelques autres observations que j'ai faites occasionnellement sur ces sels doubles.

Comme le groupe OH voisin du groupement CO, d'après la formule de Eykman, aurait pu avoir une influence négative pour la formation de l'oxime, j'ai répété l'action de l'hydroxylamine aussi sur l'acétylscopoline, sans cependant réussir à avoir de meilleurs résultats. Aucune oxime ne se forme non plus si l'on emploie la méthylscopoline et l'acétylméthylscopoline.

Action de la phénylhydrazine, etc. sur la scopoline

La phénylhydrazine, que j'ai cherché à faire réagir avec la scopoline dans des conditions variées, ne fournit pas des résultats meilleurs que par l'emploi de l'hydroxylamine. Si l'on chauffe longtemps de la scopoline avec de l'acétate de phénylhydrazine au bain-marie, on obtient une quantité notable de cristaux incolores, en lamelles, fusibles à 130° ; cependant l'analyse montre qu'ils ne sont formés que d'*acétylphénylhydrazine.*

1° 0,1753 gr. ont fourni 0,4148 gr. de gaz carbonique et 0,1036 gr. d'eau ;
2° 0,1718 gr. ont fourni 29 centimètres cubes d'azote sous 745 millimètres de pression et à 19°,6.

	Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $AzH^2 (C^2H^3O) — AzHC^6H^5$
C	63,96	—	64,00
H	6,51	—	6,66
Az.	—	19,15	18,66

D'après les travaux cités dans le dictionnaire de Beilstein, l'acétylphénylhydrazine se produit par l'action de l'anhydride acétique sur la phénylhydrazine, par ébullition de la phénylhydrazine avec l'acide acétique cristallisable, ou en chauffant la phénylhydrazine avec l'acétamide. J'ai donc été surpris que ce composé se forme si facilement dans les conditions ci-dessus. La scopoline ne joue aucun rôle dans cette réaction, car la solution d'acétate de phénylhydrazine, acidulée par l'acide acétique, chauffée seule pendant 3 heures au bain-marie et ensuite évaporée, fournit le même composé.

La *semicarbazide* et l'*amidoguanidine*, que j'ai due à la bienveillance de M. le Prof. Thiele, ne réagissent pas sur la scopoline.

Des recherches effectuées dans le but de transformer le groupe CO pouvant exister dans la scopoline en groupement CHOH par réduction ont aussi échoué, que l'on emploie comme réducteurs le zinc et l'acide chlorhydrique, l'amalgame de sodium, le sodium et l'alcool absolu bouillant, le sodium et l'alcool amylique bouillant, ou l'amalgame d'aluminium.

Vis-à-vis de l'acide iodhydrique et de la poudre de zinc à 0°, agent par lequel R. Willstaetter a pu facilement réduire la tropinone, la scopoline reste indifférente. Il en est de même avec l'acide cyanhydrique à 12 °/₀ et le cyanure de potassium et l'acide chlorhydrique à 0°.

L'identification de ces différents produits de réaction peut se faire soit en isolant la scopoline telle quelle, soit en les transformant en choraurates. On obtient ainsi soit le chloraurate de scopoline dans sa forme typique, soit le chloraurate de formule $C^8H^{13}AzO^2$, HCl + $AuCl^3$ + H^2O. La caractérisation de ces sels doubles se fait par la *détermination du point de fusion* et de la teneur en or. Celle-ci a varié dans les nombreux dosages effectués dans ce but entre 39,60 et 39,76.

Action de la benzaldéhyde sur la scopoline

Des recherches de Wallach, Haller, Claisen, Vorlaender, etc., il ressort que les cétones cycliques qui renferment les groupes $CH^2 — CO — CH^2 — CO — CH^2$ se condensent facilement avec une ou deux molécules de benzaldéhyde. Cette réaction a été appliquée récemment par Willstaetter [1] à la tropinone avec un succès surprenant et a pu démontrer (formation d'une dibenzaltropinone) que cette base renferme le groupement $CH^2 — CO — CH^2$ et que la tropine, par suite, possède le groupement

$$CH^3 — CHOH — CH^2$$

A la suite de ces observations, il y avait lieu de faire un essai dans cette voie avec la scopoline. Si la scopoline renferme réellement un groupe CO — ce qui doit, d'ailleurs, paraître douteux d'après ses propriétés mentionnées plus haut, il est possible, en raison de la ressemblance de cette base avec la tropine, que ce groupement soit lié à un ou deux groupes CH^2. Dans ce cas, on pourrait s'attendre à la formation d'une benzal ou d'une dibenzalscopoline.

Dans ce but, j'ai dissous la scopoline et la benzaldéhyde en quantités équimoléculaires dans un peu d'acide acétique, saturé cette solution avec de l'acide chlorhydrique sec en refroidissant, et je l'ai laissée plusieurs jours en repos. Le liquide, brun jaune, a été ensuite étendu avec de l'eau, qui ne précipite que de la benzaldéhyde inaltérée. On n'a pas pu constater la présence d'une benzalscopoline dans le liquide qui se sépare. La solution aqueuse a fourni, au contraire, par addition de chlorure d'or, une grande quantité d'un précipité cristallin qui, par recristallisation, se transforme en lamelles brillantes. Le point de fusion de ce sel double est de 208-213° après dessiccation à l'air. Les analyses ont donné les résultats suivants :

0,248 gr. ont fourni 0,0916 gr. d'Au.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{12} (C^2H^{12}) AzO^2$, HCl + $AuCl^3$
Au	36,80	36,39

De ces données, ainsi que de toutes ses propriétés, il résulte que le composé analysé n'est autre que

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, **1897**, p. 731 et 2681.

le chloraurate de l'*acétylscopoline*, combinaison que j'ai obtenue, il y a plusieurs années, aussi bien par l'action du chlorure d'acétyle que par celle de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur la scopoline.

Du filtrat, on peut retirer par une évaporation prudente, à côté d'un peu de chloraurate d'acétylscopoline, seulement du chloraurate de scopoline.

Dans les conditions des recherches ci-dessus, je n'ai observé qu'une acétylation de la scopoline employée, fait qui se produit aussi d'une façon surprenante quand on chauffe la scopoline avec de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique concentré à 160° (1).

La formation d'une benzalscopoline n'a pas été davantage constatée lorsqu'on a soumis pendant longtemps un mélange de benzaldéhyde et de scopoline en solution alcoolique étendue à l'action de la lessive de soude étendue.

Aprés ces nombreuses recherches effectuées pour démontrer la présence d'un groupe CO, qui n'ont donné qu'un résultat négatif, il était *a priori* invraisemblable que la scopoline pût se transformer en dérivé nitré. En fait, on n'obtient encore que de l'acétylscopoline, lorsqu'on sature par de l'acide chlorhydrique sec, à 0°, une solution de scopoline et de nitrite d'amyle dans l'acide acétique cristallisable, et qu'on la laisse reposer plusieurs jours. L'acétylscopoline formée dans ces conditions a été identifiée par transformation en son sel double d'or caractéristique ; trouvé : Au 36,72 %; calculé 36,69 %.

Méthylation de la scopoline

Après les observations ci-dessus qui montrent avec certitude que le deuxième atome d'oxygène dans la molécule de scopoline ne peut pas appartenir à un groupe CO, j'ai encore effectué quelques recherches sur la méthylation complète de cette base ; on sait que M. W. Luboldt (2) a obtenu de cette façon un corps dépourvu d'azote qui se transforme, paraît-il, par la phénylhydrazine en une phénylhydrazone. Les résultats fournis par ces recherches confirment, en général, ceux de M. Luboldt. Je suis également arrivé par cette voie pénible et en employant beaucoup de matières premières, à un composé dépourvu d'azote dont les propriétés engageaient d'autant moins à poursuivre son étude, que le rendement n'était pas en rapport avec la scopoline employée.

Dans la méthylation complète de la scopoline, j'ai cependant obtenu une *méthylscopoline*, dont la formation n'a pas été observée par M. Luboldt. La méthylscopoline, que j'ai préparée, forme un liquide jaune pâle, assez épais, à réaction fortement alcaline, de faible odeur de narcotine. Par évaporation lente de la solution éthérée, une partie de ce produit se sépare en cristaux longs, en forme d'aiguilles, tandis que la majeure partie de la méthylscopoline conserve la nature huileuse précédente Par compression et recristallisation dans l'eau, ce composé se transforme en aiguilles incolores, fusibles à 69-70°. Cette base fournit, ce qui la distingue de la méthylscopoline liquide, un sel double d'or cristallisant en aiguilles brillantes, groupées en forme de plume et fondant à 154°.

Les analyses ont donné :

1° 0,1490 gr. renfermant 0,0577 gr. Au ;
2° 0,2204 gr. renfermant 0,0851 gr. Au.

	Trouvé		Calculé pour
	1	2	$C^8H^{12}(CH^3)AzO^2$, HCl + $AuCl^3$
Au.	38,72	38,61	38,64

Façon dont se comporte la scopoligénine vis-a-vis de la poudre de zinc

Si l'on soumet la scopoligénine (norscopoline), obtenue suivant les données de M. Luboldt (3), par oxydation ménagée de la scopoline en solution alcaline, et mélangée avec quinze à vingt fois son poids de poudre de zinc, à la distillation sèche dans une atmosphère d'hydrogène, il se forme, semble-t-il, les mêmes produits de décomposition comme pour la tropigénine (nortropine). A côté d'hydrocarbures combustibles, décolorant une solution de brome, il se forme un liquide à réaction fortement alcaline, d'odeur pyridique, sur lequel nagent de faibles quantités de produits goudronneux. Après dissolution du distillat dans l'acide chlorhydrique étendu et distillation de la solution filtrée avec du carbonate de soude, on obtient un distillat incolore, qui fournit un sel double d'or cristallisant en longues aiguilles, non fondues encore à 250° ; les propriétés de ce composé et sa composition correspondent au chloraurate de pyridine.

0,2452 gr. renferment 0,1154 Au gr. et donnent 0,3325 gr. AgCl.

	Trouvé	Calculé pour C^5H^5Az . HCl + $AuCl^3$
Au.	47,06	47,01
Cl	32,52	33,89

Action du brome sur la scopoline.

(En collaboration avec M. R. Gaze).

Si l'on traite une dissolution de scopoline dans le chloroforme avec une solution de brome dans le chloroforme, la coloration du brome disparaît aussitôt complètement, sans cependant donner lieu à un dégagement notable d'acide bromhydrique. Si l'on poursuit l'addition de la solution de brome jusqu'à persistance de la couleur jaune, il se sépare un produit huileux en quantité importante. Après évapo-

(1) W. Luboldt.— *Archiv. der Pharm.*, **1898**.— (2) *Archiv. der Pharm.*, **1898**.— (3) *Archiv. der Pharm.*, **1898**.

ration du chloroforme, ce liquide se solidifie peu à peu, sur la chaux vive, en une masse cristalline, facilement soluble dans l'eau. Par recristallisation, il se forme des cristaux incolores, en forme de tables, de *bromhydrate de scopoline*.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{13}AzO^2$. HBr
Br	34,10	33,90

Si la scopoline broyée est soumise sous une cloche à gaz à l'action de la vapeur de brome en excès, cette dernière disparaît presque complètement au bout de quelques jours, tandis que la scopoline se transforme en un liquide coloré en rouge brun foncé, épais. A l'air, on enlève le reste de la vapeur de brome ; finalement il reste une masse jaune rouge, qui se dissout dans l'eau, avec séparation de gouttes huileuses, brunes, d'un perbromure. Après addition d'alcool et chauffage au bain-marie, on obtient facilement un liquide jaune pâle qui fournit, par évaporation, des cristaux incolores en lamelles. Ces derniers suintent à 225° en brunissant, et fondent vers 230° avec complète décomposition.

0,330 gr. de ces cristaux ont perdu à 100° 0,0037 gr. = 1,10 °/₀ de leur poids. La substance sèche a fourni 0,2699 d'AgBr.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{13}AzO^2$. HBr	Calculé pour $C^7H^{11}AzO^2$, HBr
Br	35,20	33,90	36,03

Les eaux-mères de ce bromhydrate ont fourni des cristallisations qui se distinguent à peine dans leurs propriétés de ce dernier. Comme ce bromhydrate ne paraissait pas être un produit unique, il a été transformé en chlorhydrate par digestion, avec du chlorure d'argent, et ce dernier ensuite en sel double d'or.

La première cristallisation s'est composée de petits cristaux, groupés en forme de plume, fusibles à 220-223°. D'après la forme, le point de fusion et la teneur en or, ils sont formés du *chloraurate de scopoline*.

0,2396 gr. de sel desséché ont renfermé 0,0952 gr. Au.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{13}AzO^2$. HCl + $AuCl^3$
Au.	39,73	39,75

La deuxième cristallisation, qui se forme par une nouvelle addition de chlorure d'or et un lent refroidissement, se compose d'un mélange de petits cristaux groupés en forme de plume et d'aiguilles compactes, translucides. Leur séparation peut se faire par triage, ou bien en chauffant doucement l'eau-mère, ce qui redissout les cristaux en forme de plume, tandis qu'au contraire les aiguilles compactes demeurent insolubles. Les cristaux en forme d'aiguilles fondent après recristallisation à 230-233°. Leur analyse a donné :

0,240 gr. renferment 0,0974 Au,

	Trouvé	Calcul pour $C^7H^{11}AzO^2$, HCl + $AuCl^3$
Au	40,59	40,90

D'après la forme, le point de fusion et la teneur en or, ces cristaux sont composés de *chloraurate de scopoligénine*.

Les nouvelles eaux-mères ne fournissent qu'un mélange des chloraurates de scopoline et de scopoligénine. Trouvé : Au 40,14 ; 39 98 °/₀.

En raison de ces données, le brome a réagi dans les conditions ci-dessus sur la scopoline, en donnant les bromhydrates de scopoline et de scopoligénine. La scopoline s'est, de plus, montrée ici comme essentiellement plus stable que la tropinone qui accompagne la tropine et qui, d'après Willstätter (1), dans les conditions ci-dessus, est transformée en tétrabromotropinone.

Peu différemment se produit l'action du brome sur la scopoline quand on chauffe celle-ci (2 grammes) avec 5 centimètres cubes d'eau et 2 centimètres cubes de brome en tubes scellés pendant 6 heures au bain-marie Le produit de la réaction forme, dans ces conditions, un liquide rouge brun foncé, lourd, huileux, qui ne paraît que peu soluble dans l'eau. On l'a évaporé avec de l'alcool, puis, après décoloration, repris par l'eau et le liquide trouble résultant a été débarrassé par l'éther des produits (O) insolubles dans l'eau et huileux.

La solution aqueuse, ainsi obtenue, fournit, par évaporation sur la chaux vive, des cristaux qui paraissent absolument incolores après qu'on les a égouttés et pressés dans du papier buvard. Séchés sur l'acide sulfurique, ils ne fondent pas à 250°, mais subissent peu à peu une décomposition en se colorant en noir.

0,253 gr. ont fourni 0,2136 gr. AgBr.

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{11}AzO^2$. HBr
Br.	35,92	36,03

D'après ces nombres, comme d'après leurs propriétés, ces cristaux se composent de *bromhydrate de scopoligénine*.

Les eaux-mères de ces cristaux fournissent encore, dans une nouvelle évaporation, une précipitation

(1) *Habilitationsschrift*, 1896, p. 41.

importante de cristaux qui peut être facilement débarrassée du sirop brun qui l'accompagne, par lavage avec de l'alcool absolu. Après recristallisation dans l'alcool modérément étendu, on obtient des tables incolores qui suintent à 220°, commencent à fondre à 235° et se volatilisent complètement à 254–255°.

0,3532 gr. de substance sèche ont fourni 0,2856 gr. AgBr.

		Calculé pour	
	Trouvé	$C^7H^{11}AzO^2 . HBr$	$C^8H^{13}AzO^2 . HBr$
Br	34,72	36,03	33,89

La deuxième cristallisation ne se compose ici aussi, en général, que du bromhydrate de scopoline non transformée, qui paraît mélangé d'une petite quantité de bromhydrate de scopologénine. Après traitement au chlorure d'argent, ce produit fournit tout de suite, par addition de chlorure d'or, les cristaux caractéristiques, groupés en forme de plume, du chloraurate de scopoline fusibles à 222-224°.

Les masses huileuses (O), obtenues en agitant avec de l'éther le produit primitif, ont été dissoutes dans l'alcool, et cette solution a été traitée par l'eau jusqu'à formation d'un trouble.

Par évaporation libre de la solution clarifiée de nouveau, par addition d'alcool, il se forme des cristaux incolores, mélangés à des gouttes huileuses brunâtres. Par compression de ces cristaux et recristallisations répétées dans l'alcool, on obtient finalement un produit unique, incolore, fondant à 110-113°. Ce produit se montre comme fortement bromé après avoir été chauffé avec du carbonate de sodium. La quantité de cette matière, qui doit être considérée comme un produit de substitution de la scopoline, n'a pas permis de faire d'autres recherches. On doit en préparer de nouveau.

Action de l'acide iodhydrique sur la scopoline.

Comme les recherches ci-dessus n'ont pas conduit à des conclusions positives sur la nature du deuxième atome d'oxygène dans la molécule de scopoline, je me suis occupé d'étudier la façon dont se comporte cette base avec l'acide iodhydrique.

Les recherches de W. Luboldt [1] ont montré que la scopoline reste, en général, inaltérée, sous l'action de l'acide iodhydrique de densité 1,7, à 150-160°, pendant 3 heures. Tout autre est l'action à plus haute température et avec de l'acide iodhydrique de densité 1,9. Si l'on chauffe la scopoline avec quatre fois son poids d'acide iodhydrique de cette concentration, et un peu de phosphore rouge, pendant 3-4 heures, à 150° environ, on trouve dans le produit de la réaction de la scopoline encore inaltérée à l'état d'iodhydrate, mais en même temps aussi un produit riche en iode, l'iodhydrate de l'iodure d'hydro-scopoline. Pour isoler ce composé, le contenu du tube a été débarrassé de l'acide iodhydrique par évaporation au bain-marie, le résidu a été dissous dans l'eau et un peu d'acide sulfureux, puis la solution ainsi obtenue a été soumise à la cristallisation. Alors se séparent de petits cristaux jaune pâle, assez peu solubles qui, par recristallisation dans un peu d'eau, peuvent s'obtenir facilement incolores. Le point de fusion de ces cristaux est de 196°.

L'analyse de ce composé a donné les nombres suivants :

I.	61,51	61,82

Cet iodure n'a pu encore être préparé en plus grande quantité, car, même à 150°, une quantité considérable de scopoline reste non transformée, par contre, au-dessus de 150°, l'action réductrice de l'acide iodhydrique se manifeste. La constitution de ce composé doit cependant bien être analogue à celle du bromure d'hydroscopoline : $C^8H^{14}IAzO^2, HI$, exige 61,80 °/₀ d'iode.

L'acide iodhydrique à 190-200° se comporte généralement autrement qu'à 150°. Pour étudier le cours de la réaction produite dans ces conditions, la scopoline a été chauffée avec quatre fois son poids d'acide iodhydrique et un peu de phosphore rouge, pendant 6 heures, à 190-200°. A l'ouverture des tubes, on constate une forte pression. Le produit de la réaction se compose d'un liquide peu coloré, qui, par le repos, laisse déposer une petite quantité d'une masse noire, goudronneuse. Au-dessus de ce produit nage un liquide mobile, d'odeur de pétrole, qui paraît être un hydrocarbure.

La solution acide renferme, outre de la méthylamine, une base volatile sentant fortement la narcotine, qui possède la formule $C^8H^{15}Az$ d'après les analyses de ses sels doubles d'or et de platine. Cette base, qui doit être considérée provisoirement comme de l'hydroscopoline, montre, par son odeur et plusieurs autres propriétés, une certaine ressemblance avec l'hydrotropidine $C^8H^{15}Az$. Les deux bases ne paraissent cependant pas identiques, du moins la forme cristalline des sels doubles de platine n'est pas la même, comme me l'a aimablement communiqué M. le professeur Buss.

Tout aussi peu semblables sont les formes cristallines des sels doubles de platine de la tropidine $C^8H^{13}Az$ et de la base décrite comme hydroscopolidine.

Dans le but de transformer en un produit analysable cette base volatile, formant à ce qu'il semble le produit principal de la réaction, le contenu des tubes scellés a été débarrassé le plus possible de l'acide iodhydrique par évaporation et le résidu a ensuite été dissous dans l'alcool ; la solution brune ainsi obtenue, renfermant de l'iode, est décolorée par l'acide sulfureux et finalement traitée par du chlorure d'argent en excès. Le liquide, à peine coloré, a ensuite servi à la préparation des sels de platine et d'or.

Dans une autre partie du produit de l'action de l'acide iodhydrique sur la scopoline, on a isolé les bases volatiles qu'il renferme en saturant par de la lessive de soude et entraînant ensuite à la vapeur d'eau. Les sels doubles de platine et d'or, obtenus à l'aide de ce distillat, se sont montrés identiques à ceux que l'on a isolés ci-dessus directement.

(1) *Archiv. der Pharm.*, **1898**.

Sel double de platine. — Le sel double de platine, obtenu de l'une et de l'autre façon, forme, après recristallisation, des prismes bien formés, jaune rouge, transparents, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

1. 0,1873 gr. ont fourni 0,2008 gr. CO^2 et 0,0823 gr. H^2O.
2. 0,1875 gr. ont fourni 0,2007 gr. CO^2 et 0,0822 gr. H^2O.
3. 0,1860 gr. ont fourni 0,0546 gr. Pt.
4. 0,2120 gr. ont fourni 0,0620 gr. Pt.

	Trouvé				Calculé pour	
	1	2	3	4	$(C^8H^{15}Az, HCl)^2 PtCl^4$	$(C^8H^{13}AzHCl) PtCl^4$
C. . . .	29,24	29,10	—	—	29,11	29,16
H. . . .	4,88	4,86	—	—	4,84	4,27
Pt . . .	—	—	29,35	29,24	29,49	29,67

Sel double d'or. — Cristaux jaunes, groupés en forme de plume, assez difficilement solubles dans l'eau froide.

L'analyse a donné :

1. 0,2896 gr. ont fourni 0,2208 gr. CO^2 et 0,0909 gr. H^2O.
2. 0,2306 gr. ont fourni 0,0980 gr. Au.

	Trouvé		Calculé pour	
	1	2	$C^8H^{15}Az, HCl + AuCl^3$	$C^8H^{13}Az, HCl + AuCl^3$
C.	20,79	—	20,67	20,75
H.	3,49	—	3,44	3,02
Au	—	42,49	43,40	42,49

De ces données analytiques, que je dois en majeure partie à l'aimable aide de M. J. Gadamer, il ressort que les combinaisons analysées sont les sels doubles d'une base sane oxygène de formule $C^8H^{15}Az$. Je ne puis, provisoirement, rien dire de plus sur la constitution de ce composé qui ne paraît pas être identique à l'hydrotropidine.

Dans les eaux-mères des sels doubles ci-dessus de platine et d'or se trouvaient en quantités nullement négligeables les sels doubles correspondants de la méthylamine. Une partie de la scopoline doit donc subir, sous l'influence de l'acide iodhydrique, une complète décomposition en méthylamine et en un corps sans doute sans azote et sans oxygène. Ce dernier devait, sans doute, se trouver dans le liquide très mobile, d'odeur de pétrole qui surnageait le produit de l'action de l'acide iodhydrique sur la scopoline.

Action de l'acide bromhydrique sur la scopoline.

En raison de la difficulté que j'ai éprouvée pour obtenir en plus grande quantité l'iodhydrate d'hydroïodoscopoline, j'ai cherché à préparer le dérivé bromé correspondant. Je l'ai obtenu après quelques recherches préliminaires d'une façon satisfaisante.

La scopoline est chauffée pendant 6 heures à 130° au bain d'huile, avec quatre fois son poids d'acide bromhydrique saturé à 0° : on obtient un liquide brunâtre qui, après évaporation et recristallisations répétées du résidu dans l'eau ou dans l'alcool étendu, fournit des cristaux incolores, sous forme de pyramides ou de tables. Ceux-ci sont assez difficilement solubles dans l'eau et encore moins dans l'alcool. Le point de fusion ou de décomposition est de 202° par un chauffage rapide.

L'analyse a donné :

Br . . . . 50,6 50,59 50,65 %

Plus de la moitié de ce brome a été précipité à la température ordinaire par le nitrate d'argent.

Un bromhydrate de bromure d'hydroscopoline

$$C^8H^{13}AzO^2, 2HBr \quad \text{ou} \quad C^8H^{14}BrAzO^2, HBr$$

exige 50,47 % de brome.

Dérivé acétylé. — Pour déterminer le nombre des hydroxyles, j'ai chauffé le bromhydrate en question avec de l'anhydride acétique. pendant 2 heures, jusqu'à faible ébullition, j'ai ensuite chassé l'excès d'anhydride acétique au bain-marie, repris le résidu par l'alcool étendu et transformé la partie soluble par le chlorure d'argent en chlorure correspondant. La solution jaune pâle ainsi obtenue a été d'abord additionnée d'un peu de chlorure d'or pour séparer la partie colorée, et c'est le filtrat qui a été ensuite précipité par le chlorure d'or. Il se forme un précipité résineux, durcissant peu à peu. On le dissout dans l'alcool et la solution a été abandonnée à l'évaporation libre. De cette façon, on obtient de magnifiques cristaux translucides, en forme de tables, de couleur jaune d'or, fusibles à 187°.

L'analyse de cette combinaison bromée a donné les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour $C^8H^{12}BrAz(OC^2H^3O)^2, HCl + AuCl^3$
Au	30,02	19,85	29,92
C	22,01	—	21,86
H.	2,82	—	2,88

Ces nombres prouvent que l'action de l'acide bromhydrique a formé un deuxième groupe hydroxyle dans la molécule de scopoline. Pour avoir une nouvelle preuve de cette observation importante, j'ai débarrassé du brome le bromure d'hydroscopoline par réduction à l'aide du zinc et de l'acide sulfurique étendu et le produit ainsi obtenu a été de nouveau acétylé par l'anhydride acétique. Le sel double d'or de ce dérivé acétylé cristallise dans l'alcool modérément étendu en mamelons ou lamelles jaunes qui fondent à 184-185°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé			Calculé pour $C^8H^{13}Az(OC^2H^3O)^2$, HCl + $AuCl^3$
Au.	33,81	33,82	33,79	33,94
C	24,74	—	—	24,78
H	3,52	—	—	3,44

Dérivé benzoylé. — Une autre partie du produit de réduction du bromure d'hydroscopoline a été benzoylée par le procédé de Schotten et Baumann et ensuite transformée en un sel d'or. Celui-ci cristallise dans l'alcool en mamelons translucides fusibles à 200-201°.

L'analyse a donné :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{13}Az(O. C^7H^5O^2)$, HCl + $AuCl^3$
Au.	27,49	27,89

Hydroscopoline. — Une nouvelle portion du produit de réduction par le zinc et l'acide sulfurique étendu du bromhydrate de bromure d'hydroscopoline, a été d'abord débarrassée du sulfate de zinc par évaporation et extraction répétée avec de l'alcool fort et transformée ensuite en chlorure par le chlorure d'argent. Ce chlorure fournit un sel double d'or, très soluble dans l'eau, qui peut être, par recristallisations répétées, séparé du chloraurate difficilement soluble de la scopoline régénérée dans la réduction par départ d'acide bromhydrique. Par une évaporation lente, on obtient le sel double d'or et d'hydroscopoline en longues aiguilles brillantes, fréquemment groupées en grosses touffes fusibles à 200-201°.

1. 0,2114 gr. renferment 0,084 gr. Au.
2. 0,2722 gr. renferment 0,1077 gr. Au.
3. 0,2074 gr. renferment 0,0822 gr. Au.
4. 02552 gr. ont fourni 0,1832 gr. de CO^2 et 0,0714 gr. H^2O.
5. 0,3209 gr. ont fourni 0,2290 gr. de CO^2 et 0,0877 gr. H^2O.

	Trouvé					Calculé pour
	1	2	3	4	5	$C^8H^{15}AzO^2$, HCl + $AuCl^3$
Au.	39,73	39,56	39,63	—	—	39,58
C	—	—	—	19,59	19,46	19,34
H	—	—	—	3,13	3,06	3,22

De ces données analytiques que je dois en partie à l'aide aimable de M. le Dr F.-M. Litterscheid, il résulte que la scopoline, qui, *à priori*, ne renferme qu'un groupement hydroxyle, est transformée, par l'acide bromhydrique, en une base qui doit être considérée comme un dérivé dihydroxylé. Cette transformation n'est immédiatement compréhensible que si l'on suppose que le deuxième atome d'oxygène dans la scopoline se trouve sous forme de

O<(C = | C =) et se change dans les conditions ci-dessus en

OH . C = | Br . C = ou OH — C = | H — C =

Hydroscopolidine.

Sous le nom d'*Hydroscopolidine*, j'ai désigné une base sans oxygène qui se forme en petite quantité dans l'action de l'acide iodhydrique sur la scopoline. Désirant faire une étude de cette base plus approfondie que cela n'avait été possible en raison de sa préparation pénible, j'ai cherché à obtenir d'une autre façon ce composé, ou bien une combinaison sans oxygène qui s'en rapproche. Le bromhydrate de bromure d'hydroscopoline $C^8H^{14}BrAzO^2$, HBr m'a paru être une matière première convenable.

Je me suis tout d'abord efforcé d'enlever au bromure d'hydroscopoline les deux hydroxyles que renferme la molécule sous forme d'eau ; cette recherche a été déjà faite par W. Luboldt (1), sur la scopoline même à l'aide de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique, et n'a d'ailleurs pas donné de résultat. Dans ce but, j'ai chauffé le bromhydrate de bromure d'hydroscopoline pendant 5 heures, avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique à 5 °/₀ à 190°, mais sans arriver au résultat cherché. Du produit de la réaction, on n'a pu isoler que de la scopoline, par transformation en sel double d'or ca-

(1) *Arch. der Pharm.*, 1898.

ractéristique. Dans ces conditions, on n'observe donc qu'un départ d'acide bromhydrique avec retour à la scopoline.

Une autre méthode plus longue offrait la possibilité de passer de la scopoline à une base non oxygénée ; elle consistait à remplacer par du brome les deux hydroxyles de l'hydrobromoscopoline et à réduire ensuite le tribromure formé par l'hydrogène naissant. Dans ce but, j'ai chauffé du bromhydrate de l'hydrobromoscopoline finement pulvérisé avec du tribromure de phosphore au réfrigérant à reflux jusqu'à cessation du dégagement d'acide bromhydrique ; le produit de la réaction a été débarrassé du bromure de phosphore par évaporation au bain-marie et finalement le résidu a été réduit par le zinc et l'acide sulfurique étendu. La masse évaporée a été extraite plusieurs fois avec de l'alcool, l'alcool a été chassé et le résidu sirupeux (R), après neutralisation de la lessive de soude, a été soumis à la distillation à la vapeur d'eau. On a obtenu un distillat fortement alcalin, de faible odeur de narcotine, qui a servi à préparer un sel double d'or. Ce dernier se présente en petites aiguilles, groupées en formes d'étoiles, jaunes, assez difficilement solubles dans l'eau froide. Point de fusion : 204-206°.

0,1572 gr. renferment 0,0664 d'Au.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{15}Az, HCl + AuCl^3$
Au	42,23	42,30

Le même sel d'or peut aussi se former directement à l'aide du résidu sirupeux (R) ci-dessus, après avoir enlevé l'acide bromhydrique par le chlorure d'argent fraîchement précipité.

0,218 gr. renferment 0,092 gr. d'Au.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{15}Az, HCl + HCl + AuCl^3$
Au	42,22	42,30

Ces sels doubles d'or, par leur apparence et la façon dont ils se forment, ressemblent au chloraurate d'hydrotropidine $C^8H^{15}Az, HCl + AuCl^3$. Ces deux composés ne sont cependant pas identiques, car le dernier, que j'ai préparé pour faire la comparaison, fond à 242-244°. La combinaison ci-dessus paraît, au contraire, identique au sel double d'or de l'hydroscopolidine que j'ai isolé dans le produit de l'action de l'acide iodhydrique sur la scopoline (voir ci-dessus). Le faible rendement, avec lequel la base en question se forme dans l'un ou l'autre procédé, en a rendu jusqu'à présent impossible une étude plus approfondie, en raison du prix élevé de revient de la matière première.

Action de l'eau oxygénée sur la scopoline

L'action de l'eau oxygénée sur la scopoline a déjà été étudiée depuis longtemps par M. Francke, au laboratoire de l'usine Gehe et Cie, à Dresde, mais je n'ai pu trouver aucune donnée sur ces recherches. Aussi ai-je entrepris les recherches suivantes pour connaître la façon dont se comporte la scopoline et la comparer à celle de la tropine.

2 grammes de scopoline ont été dissous dans l'eau, cette solution a été traitée par 20 grammes d'eau oxygénée en solution à 30 $^0/_0$ et le mélange a été abandonné à lui-même à la température ordinaire pendant plusieurs jours. Après cessation du dégagement d'oxygène qui commence immédiatement, le mélange a été évaporé à une douce chaleur jusqu'à faible volume et le produit de la réaction a été abandonné à la cristallisation. Il se forme ainsi des cristaux compacts, incolores, en partie en forme de tables fusibles à 122° avec fort dégagement gazeux. Le produit se dissout facilement dans l'eau et avec une réaction neutre. Il est plus difficilement soluble dans l'éther. Il précipite directement l'iode d'une solution d'iodure de potassium ; cette précipitation se produit encore mieux en solution chlorhydrique. L'acide sulfureux est oxydé par lui immédiatement en acide sulfurique, avec retour à la scopoline.

Si l'on traite par le chlorure d'or la solution de ce produit d'oxydation dans l'acide chlorhydrique étendu, il se précipite un précipité volumineux, jaune d'œuf qui se transforme cependant en peu de temps, par départ d'oxygène, en chloraurate de scopoline cristallisé. Lorsqu'on chauffe ce précipité volumineux avec l'eau-mère, il se dissout facilement avec un vif dégagement d'oxygène et précipitation d'une petite quantité d'or métallique. Par refroidissement, cette solution fournit ensuite le chloraurate de scopoline en cristaux caractéristiques.

Chlorhydrate. — Le chlorhydrate de ce produit d'oxydation de la scopoline s'obtient par évaporation libre de la solution aqueuse en longs cristaux en forme d'aiguilles ou en petites aiguilles groupées en forme de plume. Ces cristaux se colorent en rouge à 120° ; la fusion se produit à 132-135° avec une forte écume. A 100° ils ne perdent pas de leur poids.

0,1542 gr. ont fourni 0,1044 gr. d'AgCl.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{13}AzO^3HCl$
HCl.	17,22	17,59

Ces résultats montrent que la scopoline par l'action du peroxyde d'hydrogène se transforme en un oxyde peu stable se comportant comme la tropine et d'autres bases alkylées à l'azote. Conformément aux recherches de Wernick et Wolffenstein (1) sur l'action de l'eau oxygénée sur les bases pipéridiques Az-alkylées, dans le passage de la scopoline à l'oxyscopoline, il ne doit s'agir que d'une transformation du groupe

$$>Az-CH^3 \quad \text{en} \quad >Az\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

(1) *Berichte der D. Chem. Gesellschaft*, t. XXXI, p. 1553.

Action de l'acide chromique sur la scopoline

Dans l'oxydation de la tropine par l'acide chromique, G. Merling [1] a obtenu l'acide tropinique bibasique. En raison des rapports qui semblent exister entre la tropine et la scopoline, il était intéressant d'étudier la même réaction sur la scopoline. Pour avoir une idée de la marche de l'opération, 5 grammes de scopoline ont été dissous dans 20 grammes d'eau et cette solution a été traitée par un mélange de 12 grammes d'acide chromique, 200 grammes d'eau et 20 grammes d'acide sulfurique ; ce liquide a été porté à l'ébullition, d'après les données de Merling, pendant 2 heures au réfrigérant à reflux. Le changement de coloration du mélange oxydant se fait infiniment plus lentement que dans le cas de la tropine qui a été, dans les mêmes conditions, soumise à l'oxydation comme comparaison. Au bout de 2 heures une quantité importante d'acide chromique restait encore inaltérée, tandis que déjà l'on avait pu pendant ce temps constater un dégagement de gaz carbonique. L'essai d'une petite portion du produit d'oxydation a montré qu'il renferme encore de la scopoline non transformée. Le sel double d'or qu'il fournit présente toutes les propriétés du chloraurate de scopoline.

Le reste du produit d'oxydation a été chauffé encore une heure à l'ébullition et l'acide chromique qui reste a été finalement réduit par l'acide sulfureux. Tandis que du produit d'oxydation de la tropine l'on peut sans difficulté isoler l'acide tropinique suivant les données de Merling, du produit d'oxydation de la scopoline, il n'a pas été possible, en employant le même procédé, d'obtenir de l'acide tropinique ou une combinaison voisine de cet acide. J'ai alors transformé en un sel double d'or le produit d'oxydation débarrassé de l'oxyde de chrome et de l'acide sulfurique par précipitation avec de l'eau de baryte En laissant évaporer lentement la solution et par cristallisation répétée du sel double qui se sépare on réussit finalement à isoler en assez grande quantité deux composés dont l'un (I) correspond, par ses propriétés et sa composition, au sel d'or de la scopoline inaltérée et l'autre (II) au sel d'or de la scopoligénine (Norscopoline).

Sel double d'or (I). — Il forme de petits cristaux groupés en forme de plume qui se tranforment peu à peu d'une façon caractéristique en séjournant dans l'eau-mère en cristaux compacts, translucides, rouge jaune. Le point de fusion de ces cristaux est de 220-223°.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

0,240 gr. du sel sec renferment 0,095 gr. d'Au.

	Trouvé	Caluculé pour $C^8H^{13}AzO^2$. HCl + $AuCl^3$
Au	39,59	39,75

Sel double d'or (II). — Ce sel forme des aiguilles anhydres, en touffes, fusibles à 235-236°. W. Luboldt a trouvé le même point de fusion pour le chloraurate de scopoligénine.

L'analyse de ce sel double a donné les résultats suivants :

0,3209 gr. renferment 0,1320 gr. d'Au.
0,2206 gr. renferment 0,0903 gr. d'Au.
0,2368 gr. renferment 0,0970 gr. d'Au.
0,2094 gr. renferment 00,860 gr. d'Au.

	Trouvé				Calculé pour $C^7H^{11}AzO^2$, HCl + $AuCl^3$
Au	41,13	40,93	41,00	41,07	40,90

Ces observations montrent donc que l'oxydation de la scopoline dans les conditions ci-dessus ne s'est pas faite dans le sens attendu : tandis qu'une partie de celle-ci a surtout échappé à l'oxydation, dans l'autre partie il n'y a eu que transformation du groupe $AzCH^3$ en groupement AzH. Une autre fraction de la scopoline a dû cependant malgré cela subir une décomposition profonde, comme le montrent du moins le fort dégagement d'anhydride carbonique, que l'on peut observer pendant toute la durée de la réaction, et la production de *méthylamine* en quantité très importante dans l'eau-mère du sel d'or ci-dessus.

La méthylamine a été isolée et analysée aussi bien sous forme de son chloroplatinate caractéristique $(AzH^2\,CH^3,HCl)^2 + PtCl^4$ que sous forme de son chloraurate $AzH^2CH^3.HCl + AuCl^3 + H^2O$.

Dans la recristallisation de la première partie des sels doubles obtenus par précipitation fractionnée, à l'aide du chlorure d'or, du produit d'oxydation ci-dessus, on obtient encore une faible quantité d'un sel d'or qui, par son apparence et sa plus faible solubilité dans l'eau, diffère essentiellement des chloraurates de scopoline et de scopoligénine.

Pour obtenir ce dernier composé en plus grande quantité, j'ai répété l'oxydation de la scopoline, en employant deux fois 5 grammes de base. Le mélange a été chauffé au bain-marie jusqu'à ce qu'il ait pris une coloration vert pur (15 minutes environ). Dans ces conditions, on observe également un important dégagement d'anhydride carbonique. Après avoir enlevé le chrome par l'eau de baryte, on réussit à isoler, des premières portions du précipité fourni par le chlorure d'or dans le liquide suffisamment concentré, après recristallisations répétées, un sel d'or en fines aiguilles, non transparentes, jaune faible, quelquefois roulées en spirales d'une façon caractéristique. Ces aiguilles sont très peu solubles dans l'eau froide et fondent à 220-222°.

1. 0,164 gr. renferment 0,0736 gr. Au.
2. 0,195 gr. renferment 0,0879 gr. Au.
3. 0,274 gr. renferment 0,1232 gr. Au.

(1) *Ann. der Chemie*, t. CCXVI, p. 348.

	Trouvé		
	1	2	3
Au	44,87	44,87	44,97

Dans ces dosages l'or a été précipité de la solution aqueuse bouillante par l'hydrogène sulfuré. Lorsque le filtrat de sulfure d'or, après évaporation, a été de nouveau traité par une solution de chlorure d'or, on a obtenu un sel double difficilement soluble dans l'eau avec la même teneur en or, mais avec des propriétés différentes du premier. Il forme de petites aiguilles, faiblement brillantes, groupées en forme d'étoiles, souvent aussi en forme de plumes. Le point de fusion de ce sel double est de 248-250°.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

1. 0,1434 gr. renferment 0,0645 gr. Au et ont donné 0,190 gr. AgCl.
2. 0,2316 gr. renferment 0,1036 gr. Au et ont donné 0,190 gr. AgCl.
3. 0,230 gr. renferment 0,1034 gr. Au et ont donné 0,190 gr. AgCl.
4. 0,3074 gr. renferment 0,139 gr. Au et ont donné 0,190 gr. AgCl.
5. 0,1943 gr. renferment 0,0883 gr. Au et ont donné 0,190 gr. AgCl.
6. 0,1828 gr. renferment 0,083 gr. Au et ont donné 0,190 gr. AgCl.
7. 0,1644 gr. renferment 0,0995 gr. CO^2 et 0,0296 gr. H^2O.
8. 0,1632 gr. renferment 0,0998 gr. CO^2 et 0,0280 gr. H^2O.

	Trouvé					
Au	44,97	44,72	44,95	45,21	45,38	45,40
Cl	32,77	—	—	—	—	—
C	16,51	16,68	—	—	—	—
H	2,01	1,92	—	—	—	—

Ici aussi le dosage de l'or a été effectué sous forme de sulfure d'or. Le filtrat débarrassé de l'hydrogène sulfuré a fourni le même sel d'or.

Si l'oxydation de la scopoline est répétée avec 4 fois 5 grammes de cette base au bain-marie et qu'on traite les produits d'oxydation de la façon indiquée ci-dessus, on obtient directement le sel double d'or fondant à 248-250°. Il ne se forme pas alors de sel double fusible à 220-222° que l'on a d'abord observé en employant de plus petites quantités (5 grammes de scopoline).

Chloroplatinate. — Le chloroplatinate correspondant au chloraurate fusible à 248-250° se précipite directement des solutions pas trop étendues en tables minces, brillantes, quadratiques. Il fond à 207-208°. Par recristallisation il se transforme en tables plus grandes, souvent hexagonales et fusibles à 209-211°.

0,1453 gr. du sel séché à 100° renferment 0,0473 gr. de Pt = 32,49 %.
0,2572 gr. ont donné 0,2264 gr. de CO^2 et 0,0652 gr. de H^2O.

	Trouvé
Pt	32,49
C	24,01
H	2,84

Des données analytiques ci-dessus on déduit le résultat très remarquable suivant : l'oxydation de la scopoline donne naissance à une *base sans oxygène et renfermant six atomes de carbone.*

Si l'on ne veut pas supposer que dans l'oxydation ci-dessus, effectuée seulement à la température du bain-marie, le groupe hydroxyle renfermé dans la molécule de scopoline est partie à l'état d'eau, il ne peut se trouver dans le noyau pyridique, comme c'est le cas de la tropine, après la formation de ce produit d'oxydation dépourvu d'oxygène et renfermant six atomes de carbone. Le deuxième atome d'oxygène peut à peine être renfermé dans le noyau pyridique.

Comme dans ces recherches d'oxydation une partie de la scopoline employée reste intacte, une autre partie est transformée en scopoligénine et une autre est décomposée plus profondément avec formation de méthylamine ; il peut ne pas être surprenant que les rendements en base non oxygénée ne soient que très faibles.

Du mélange d'hydrate de chrome et de sulfate de baryte qui résulte de cette oxydation, on peut extraire, par l'éther ou par l'alcool, une petite quantité d'une substance incolore, cristalline. Elle est à peine soluble dans l'eau et ne possède aucun caractère basique. Je n'ai jusqu'à présent pu déterminer la nature de ce produit d'oxydation.

Le sel double d'or isolé d'après les données précédentes comme produit d'oxydation de la scopoline montre, aussi bien dans sa composition que dans les propriétés de toutes les combinaisons dont il a été question, la plus grande ressemblance avee le chloraurate du méthylchlorure de pyridine :

	Calculé pour $C^5H^5A^2CH^3Cl + AuCl^3$
Au	45,43
Cl	32.83
C	16,65
H	1,85

Il en est de même du chloroplatinate correspondant. Pour ce dernier les nombres trouvés correspondent aussi à ceux calculés pour le chloroplatinate de méthylchlorure de pyridine :

	Trouvé	Calculé pour $(C^5H^5Az . CH^3Cl)^2 PtCl^4$
Pt	32,9	32,56
Cl	24,01	24,10
H.	2,14	2,68

Pour identifier ce produit d'oxydation j'ai tout d'abord préparé le méthylchlorure de pyridine et comparé ses combinaisons avec les sels doubles décrits précédemment, ce qui a montré que ces derniers ne sont autre chose que les sels du *méthylchlorure de pyridine.*

Méthylchlorure de pyridine.

Le méthylchlorure de pyridine a d'abord été préparé par E. Ostermeyer (1) en chauffant pendant 10 heures à 180° une solution de pyridine dans l'alcool méthylique saturée de gaz chlorhydrique et a été caractérisé par transformation en chloraurate ou chloroplatinate. Plus tard, ce composé a été obtenu par O. Lange (2) d'une façon plus simple en traitant par le chlorure d'argent, l'iodure correspondant ; ce dernier résulte, d'après les travaux de cet expérimentateur, de l'action directe de l'iodure de méthyle sur la pyridine et forme une masse dure, fortement hygroscopique, de couleur jaune-clair. Le chlorure préparé en traitant cet iodure par le chlorure d'argent, très hygroscopique, a été identifié par Lange, par transformation en chloroplatinate difficilement soluble.

Pour obtenir le méthylchlorure de pyridine, j'ai employé le procédé de Lange, avec de petites transformations, cependant : la pyridine a été traitée par l'iodure de méthyle, non pas directement, mais après avoir été étendue de son volume d'éther et le mélange a été ensuite abandonné à lui-même pendant plusieurs jours en vase clos. Après recristallisation dans l'alcool ou dans l'acétone (après avoir mis une couche d'éther), on obtient le méthyl-iodure de pyridine en aiguilles jaune pâle ou en prismes compacts, faiblement brunâtres. Sous les deux formes, dont le point de fusion est de 118°, l'iodure se montre très hygroscopique. D'après Prescott (3) le méthyliodure de pyridine fond à 117°. L'analyse de l'iodure séché dans un exsiccateur, a fourni les résultats suivants :

0,4004 gr. ont donné 0,4227 gr. d'AgI.

	Trouvé	Calculé pour C^5H^5Az, CH^3I
I.	57,47	57,66

Le chlorure correspondant, obtenu par traitement de l'iodure avec le chlorure d'argent, est tellement hygroscopique que l'on a renoncé à l'isoler.

Sel double d'or. — Le chlorure d'or précipite de la solution aqueuse du méthylchlorure de pyridine un précipité jaune cristallin, à peine soluble dans l'eau froide. Par recristallisation dans beaucoup d'eau bouillante contenant de l'acide chlorhydrique, on peut transformer ce précipité en cristaux faiblement brillants, sous forme d'aiguilles qui ne diffèrent ni par leur solubilité, ni par leur façon de se séparer du sel d'or, du produit d'oxydation de la scopoline en question. J'ai trouvé pour point de fusion du chloraurate du méthylchlorure de pyridine 250-251°. D'après Ostermeyer ce sel double fond à 252-253°.

0,236 gr. renferment 0,1074 gr. d'Au.

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^5Az. CH^3Cl + AuCl^3$
Au.	45,50	45,43

Sel double de platine. — Le chloroplatinate du méthyl-chlorure de pyridine se sépare directement d'une solution pas trop étendue de ce dernier, par addition de chlorure de platine, en petites tables brillantes, paraissant quadratiques. Par recristallisation dans de l'eau bouillante contenant de l'acide chlorhydrique, il se présente en plus gros cristaux, en forme de tables, allongés en partie. J'ai trouvé pour point de fusion 210-212°, ce qui concorde avec les données de R. Cohn (4). Cohn avait préparé ce sel double soit avec de l'urine de chien (après absorption de pyridine), soit synthétiquement, par le méthyliodure de Lange. Lange a donné comme point de fusion 202-203°, Ostermeyer 186-188°.

0,2082 gr. renferment 0,0678 gr. de Pt.

	Trouvé	Calculé pour $(C^5H^5Az. CH^3Cl)^2PtCl^4$
Pt.	32,56	32,56

M. le Privat-docent Dr A. Schwantke a eu la bonté de comparer au point de vue cristallographique les deux chloroplatinates et a confirmé l'identité des deux composés.

Il ne reste donc pas de doute que la scopoline par oxydation avec l'acide chromique et l'acide sulfurique fournit du méthylsulfate de pyridine comme produit d'oxydation.

Quant à la façon dont se comporte la scopoline vis à-vis du permanganate de potassium, de l'acide chromique en solution acétique, et d'autres agents, j'y reviendrai dans une prochaine publication.

(1) *Berichte der. d. Chem. Ges.*, t. XVIII, p. 591. — (2) *Berichte der. d. Chem. Ges.*, t. XVIII, p. 3438.
(3) Dictionnaire de Beilstein. — (4) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. XVIII, p. 117.

EXPLOSIFS

Détermination directe de la nitroglycérine dans la cordite.

Par MM. O. Silberrad, H. Ablett Phillips et H.-J. Merrimant.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1906**, p. 1601.)

On ne possédait jusqu'ici aucune méthode permettant de doser directement la nitroglycérine contenue dans la cordite et les explosifs analogues. Ordinairement, on extrait la nitroglycérine et la vaseline par l'éther, puis on pèse la nitrocellulose résiduelle. Pour séparer la vaseline de la nitroglycérine, on emploie l'alcool méthylique. La vaseline est pesée et la nitroglycérine est calculée par différence.

Il est facile de comprendre combien il est préjudiciable de ne pas pouvoir doser directement dans la cordite un constituant aussi important que la nitroglycérine. D'une part, la méthode de dosage de la vaseline est assez imparfaite ; une partie de la vaseline devient soluble dans l'alcool méthylique lorsque la poudre a été préparée depuis longtemps, et cette partie est comptée comme nitroglycérine. D'autre part, il arrive parfois que la poudre contient d'autres constituants dont la présence s'oppose à ce que la nitroglycérine soit déterminée par différence.

Les plus grandes difficultés du dosage direct sont dues à la présence inévitable d'un dissolvant facilement volatil.

Les dissolvants de ce genre gênent les réactions de la nitroglycérine au point que tous les essais faits en vue d'aboutir à une méthode quantitative de dosage sont restés infructueux.

La méthode que nous décrivons ici est basée sur la réduction à l'état d'ammoniaque du produit de saponification de la nitroglycérine, ce qui permet un dosage commode et exact.

La saponification seule ne fournit pas de résultats quantitatifs contrairement aux conclusions du travail de Hay [1]. D'après cet auteur, la saponification s'effectuerait suivant l'équation :

$$C^3H^5 (OAzO^2)^3 + 5 KOH = KAzO^3 + 2 KAzO^2 + CH^3COOK + H.COOK.$$

Les présentes recherches montrent que la réaction n'est pas quantitative et qu'il y a formation simultanée d'ammoniaque et d'autres produits.

Evaporation directe de la solution éthérée de nitroglycérine.

Une série d'expériences a établi les faits suivants :

1° Il est impossible d'évaporer l'éther sans éprouver de pertes de nitroglycérine ;

2° La perte éprouvée est réduite au minimum lorsqu'on évapore l'éther dans un courant d'air et à basse température ;

3° Quel que soit le soin apporté à ces opérations, il est impossible d'obtenir des résultats constants.

A titre d'exemple, nous citerons les résultats suivants :

On a dissous des poids connus de nitroglycérine dans l'éther, puis on a laissé l'éther s'évaporer dans un courant d'air, et l'on a dosé l'azote dans le résidu, suivant la méthode de Lunge.

0,4508 gr. de nitroglycérine ont laissé un résidu qui a fourni 140,8 c. c. d'oxyde azotique mesuré à 19° et sous 758,9 mm. de pression, soit 18,24 °/₀ d'azote.

0,4501 gr. de nitroglycérine ont fourni de même 140,5 c. c. d'oxyde azotique à 22°, et sous pression de 762,2 mm., soit 18,07 °/₀ d'azote.

Ces nombres correspondent seulement à 98,58 et 97,67 °/₀ de nitroglycérine. Ces résultats nous ont amenés à chercher une méthode directe pour le dosage de la nitroglycérine en solution éthérée. Les essais qui nous ont finalement conduits à une méthode pratique sont brièvement indiqués dans le tableau ci-contre. La difficulté du dosage direct a été résolue en réduisant les produits de saponification de la nitroglycérine par le zinc, le fer et la soude caustique. Dans ces conditions, l'azote est quantitativement transformé en ammoniaque.

Les opérations successives que comporte le dosage de la nitroglycérine dans un explosif sont : l'extraction par l'éther, la saponification de la solution éthérée, de nitroglycérine par l'alcoolate de sodium, et enfin la réduction par le zinc et le fer, après élimination de l'éther. L'ammoniaque est distillée dans un courant d'air et recueillie dans un volume connu d'acide décinormal.

L'extraction et la saponification s'effectuent dans un appareil de Soxhlet, dont tous les joints doivent être en verre rodé, surmonté d'un refrigérant énergique. Ces précautions sont nécessaires pour éviter les pertes, la nitroglycérine étant facilement entraînée par les vapeurs d'éther, comme nous l'avons déjà vu.

On pèse une quantité de cordite pulvérisée, suffisante pour fournir 2 grammes environ de nitroglycérine. Cette poudre, introduite dans une cartouche à extraction, est placée dans le tube à extraction de l'appareil Soxhlet. On introduit 80 centimètres cubes d'éther anhydre dans le ballon, et l'on effectue l'extraction par le procédé ordinaire. Lorsque l'extraction est terminée, on lave la cartouche contenant la nitrocellulose avec un peu d'éther fraîchement distillée, et on la sort de l'appareil. On relie alors la partie supérieure du refrigérant à deux flacons à absorption contenant 10 centimètres cubes d'acide dé-

(1) *Moniteur Scientifique* (3), XV, p. 424 (**1901**).

Conditions des essais	molécules de réactif pour un molécule de nitroglycérine	Nitroglycérine °/₀ trouvé par l'essai	Remarques
I. Saponification par ébullition de la solution éthérée avec de la soude alcoolique :			I. La réaction est encore incomplète au bout de 24 heures d'ébullition. L'ammoniaque a été dégagée et dosée dans les trois cas. 1. 1,39 °/₀ de l'azote présent a été dégagé à l'état d'ammoniaque. 2. 1,65 °/₀ de l'azote présent a été dégagé à l'état d'ammoniaque. 3. 2,09 °/₀ de l'azote présent a été dégagé à l'état d'ammoniaque.
Essai 1. — Produit de la réaction titré sans filtration	86,35 (1)	4,32 NaOH	
Essai 2. — Produit de la réaction titré sans filtration	86,48 (1)	4,32 NaOH	
Essai 3. — Produit de la réaction titré après filtration	88,46 (1)	4,42 NaOH	
Essai 4 — Produit de la réaction titré après filtration	89,10 (1)	4,45 NaOH	
II. Saponification par ébullition de la solution éthérée avec de la potasse alcoolique pendant 24 heures :			
Essai 1. — Produit de la réaction titré sans filtration	84,65 (1)	4,23 KOH	
Essai 2. — Produit de la réaction titré sans filtration	85,10 (1)	4,25 KOH	
III. Saponification de la solution éthérée par la potasse alcoolique en tube scellé :			
Essai 1. — Chauffage pendant 6 heures à 100°	81,75 (1)	4,09 KOH	
IV. Saponification de la solution éthérée par chauffage avec de l'alcoolate de sodium :			IV. La réaction est beaucoup plus rapide que dans les essais précédents elle est déterminée au bout de 6 heures. Il y a eu dégagement. 1. 1,05 °/₀ de l'azote présent a été dégagé à l'état d'ammoniaque. 2. 0,61 °/₀₀ de l'azote présent a été dégagé à l'état d'ammoniaque.
Essai 1	86,16 (1)	4,31 C^2H^5ONa	
Essai 2	86,53 (1)	4,33 C^2H^5ONa	
V. Saponification par l'ammoniaque alcoolique en tube scellé :			V. La réaction est visiblement incomplète, car il faut au moins trois molécules d'ammoniaque.
Essai 1. — Chauffage pendant 6 heures à 100°	—	1,88 AzH^3	
VI. Réduction de la solution éthérée à l'état d'ammoniaque par le coupe zinc-cuivre :			VI. Des traces de nitroglycérine non modifiée ont pu être décelées dans le ballon même après une ébullition prolongée.
Essai 1. — En solution alcoolique	69,51	—	
Essai 2. — En solution acide	54,26	—	
VII. Réduction de la solution éthérée par la poudre de zinc et l'acide sulfurique en présence d'acide salicylique :			VII. Réaction violente et incomplète non convenable pour un dosage. Les chiffres ne sont pas indiquées pour cette raison.
Essai 1	—	—	
Essai 2	—	—	
VIII. Réduction de la solution éthérée par ébullition avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique :			VIII. La réduction a été prolongée pendant 3 heures.
Essai 1	66,39	—	
IX. Réduction de la solution éthérée par chauffage avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique. L'excès de chlorure stanneux a été titré par l'iode décinormal :			IX. Dans aucun cas la quantité de chlorure stanneux employée n'est suffisante pour expliquer la quantité totale de nitroglycérine présente.
Essai 1. — A la température d'ébullition de la solution éthérée	—	5,63 $SnCl^2$	
Essai 2. — A la température d'ébullition de la solution éthérée.	—	6,40 $SnCl^2$	
Essai 3. — 6 heures à 100° en tube scellé	—	9,76 $SnCl^2$	
Essai 4. — 6 heures à 100° en tube scellé	88,35	9,76 $SnCl^2$	
Essai 5. — 6 heures à 100° en tube scellé	81,49	9,66 $SnCl^2$	
X. Réduction de la solution éthérée à l'état d'oxyde azotique par ébullition avec du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique :			X. L'oxyde azotique a été mélangé avec un excès d'air et le peroxyde d'azote formé a été absorbé par la soude normale dont on a titré l'excès au moyen d'un acide décinormal. Il ressort de là que la réaction n'est pas complète. Malgré l'ébullition prolongée pendant toute la durée de la réduction il pénètre toujours de la nitroglycérine non réduite dans les flacons à absorption.
Essai 1	34,60	—	
XI. Dosage de la nitroglycérine à l'état d'ammoniaque par réduction de ses produits de saponification au moyen du zinc, du fer et de la soude :			XI. Calculé pour l'azote.
Essai 1	100,18	—	18,53 °/₀.
Essai 2	99,43	—	18,39 °/₀. Chiffre théorique, 18,50 °/₀.
Essai 3	99,78	—	18,46 °/₀.

(1) Les chiffres sont calculés suivant l'équation généralement admise pour la saponification de la nitroglycérine et d'après laquelle 1 molécule de cette substance exige 5 molécules d'alcali. — (2) En solution aqueuse, la saponification est beaucoup plus lente et reste incomplète, tandis que la présence d'alcool interdit l'emploi d'eau oxygénée. C'est pour cela que la méthode de dosage de l'azote dans la nitrocellulose récemment publiée par M. Busch (*Berl. Ber.*, XXXIX, p. 1041, **1906**), est inapplicable ici.

cinormal, puis on introduit lentement dans le ballon, par un tube latéral traversant la fermeture rodée qui le relie au tube à extraction, un excès d'alcoolate de sodium [1], 50 centimètres cubes environ d'une solution obtenue en dissolvant 5 grammes de sodium dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu. La saponification s'effectue rapidement, et elle est complète au bout de 6 heures de chauffage au bain-marie. On peut la suivre en prélevant de petites prises d'essai au moyen d'un robinet disposé à la partie inférieure de l'appareil à extraction ; on recherche la nitroglycérine au moyen de la diphénylamine et de l'acide sulfurique.

Lorsque la saponification est terminée, on distille l'éther dans la partie de l'appareil de Soxhlet qui renfermait la cartouche au début de l'expérience, puis on le fait écouler par le robinet latéral dont il vient d'être parlé. Le résidu est repris par l'eau et dilué à 250 centimètres cubes, en lui ajoutant les liqueurs acides de lavage des vapeurs. On mesure 50 centimètres cubes de cette liqueur que l'on introduit dans un ballon avec 50 centimètres cubes de lessive de soude à 40 °/₀ et 50 grammes d'un mélange de fer et de zinc (2 parties de zinc et 1 partie de fer). Ce ballon dans lequel doit s'effectuer la réduction des produits de la saponification et la distillation de l'ammoniaque, est relié à un réfrigérant de Liebig légèrement incliné pour faire refluer les liquides condensés. Il porte en outre un entonnoir à robinet et un tube permettant de faire passer un lent courant d'air. L'ammoniaque distillée est recueilli dans deux flacons à absorption, contenant ensemble 75 centimètres cubes environ d'acide décinormal. On titre ensuite l'excès d'acide. Chaque centimètre cube d'acide décinormal neutralisé correspond à 0,00757 gr. de nitroglycérine.

Les résultats analytiques suivants qui indiquent la quantité d'azote existant sous forme de nitroglycérine montrent l'exactitude de la méthode. Nous avons eu soin de doser simultanément, par la méthode de Dumas, l'azote contenu dans l'explosif primitif et dans la nitrocellulose séparée par extraction à l'éther. La différence correspondant à l'azote contenu dans la nitroglycérine a été indiquée à titre de point de comparaison.

Explosif examiné	Azote dosé suivant la méthode de Dumas			Azote provenant de la nitroglycérine	
	Azote contenu dans l'explosif primitif	Azote contenu dans la nitrocellulose extraite	Nitrocellulose en $^0/_0$	Calculé en moyenne des résultats de la méthode de Dumas	Trouvé par la nouvelle méthode
Cordite d'essai I	14,77	12,82	36,33	10,11	10,02
» » II	15,53	13,22	31,83	11,32	11,35
» » III	13,90	12,85	65,43	5,49	5,47
Poudre gélatinée	17,21	11,81	8,26	16,24	16,00

La petite différence existant entre les résultats d'analyse de la poudre gélatinée est attribuable au fait que la méthode de Dumas fournit des valeurs trop élevées et que la nouvelle méthode fournit de même dans ce cas des résultats exacts.

(*Laboratoire de recherches de l'arsenal royal de Woolwich.*)

Les cheddites.

Par **M. Ettore Bravetta.**

(*Zeitschrift für das gesammte Schiess-und Sprengstoffwesen*, **1906**, 125).

La société Bergès, Corbin et Cie, a installé à Salviano, près de Livourne (Italie), une fabrique de cheddites, qui sont employées en quantité importante, surtout dans les mines de Sardaigne. Nous croyons intéressant de donner quelques notices sur ces explosifs, fabriqués d'après les formules et procédés de M. Street.

Ils sont constitués essentiellement par un mélange fait à chaud de chlorate de potasse finement pulvérisé et d'une solution chaude, dans une huile grasse, d'un dérivé nitré ou d'une combinaison de dérivés nitrés. — Ces explosifs jouissent de propriétés très remarquables d'insensibilité, de non-inflammabilité, de stabilité et en même temps de puissance, qui sont dues à l'enrobement et probablement à l'imprégnation des dernières particules de chlorate par la solution huileuse des dérivés nitrés, figée par refroidissement autour de ces particules. Cette couche grasse, essentiellement stable et non volatile, soustrait le chlorate à l'action des agents atmosphériques ; donne à ces poudres le caractère permanent de plasticité qui les rend peu sensibles au choc ; modère dans une très grande mesure les propriétés oxydantes du chlorate de potasse et sa facilité de décomposition en présence des matières combustibles ou acides en l'isolant de ces matières, rendant ainsi ces poudres très difficilement inflammables et supprimant toute explosion en présence des acides concentrés. Enfin, selon les expériences du professeur Vortmann, elle empêche toute réaction acide de l'acide picrique vis-à-vis du chlorate, permettant ainsi

---

(1) Ce réactif a été proposé pour des usages de ce genre, par Lunge et Weintraub (*Z. angew. Ch.*, XII, p. 473 (**1899**).

la juxtaposition jusqu'ici si dangereuse de ces deux matières. C'est donc cette solution huileuse qui est la caractéristique des cheddites. L'huile employée de préférence est l'huile de ricin ; les principaux dérivés nitrés sont la nitronaphtaline (qui entre dans toutes les formules), l'acide picrique, le dinitrobenzol, le dinitrotoluène.

On a fait un grand nombre d'essais, et plus spécialement avec les types 41, qualité progressive ; 60, qualité brisante, différant de la précédente par une addition d'acide picrique ; 60 *bis*, dans la composition de laquelle entre le dinitrotoluène en remplacement de l'acide picrique. Le type 60 *bis* est plus brisant que le type 60 et notablement plus puissant, il donne dans tous les cas des résultats au moins égaux à ceux de la dynamite gélatinée. La sûreté de la détonation est absolument certaine, même en charges très allongées, et les mineurs ne sont pas incommodés par les gaz résultant de l'explosion. Nous donnons ici après un résumé des expériences faites par MM. les professeurs Eschweiler, Vortmann et Münch.

Essai de stabilité d'après le général Hess. Explosif type 41. — Composition : nitronaphtaline 12 %, huile de ricin 8 %, chlorate de potasse 80 %.

Le dispositif de l'expérience était le suivant :

a) Avec une solution de iodure de potassium amidonné ;
b) Avec une solution de potasse caustique en petits morceaux ;
c) Avec une solution de chlorure de calcium ;
d) Dans une nacelle 0,4983 gr. d'explosif dans l'étuve à l'air ;
e) Avec dissolution d'iodure de zinc amidonné ;
f) Avec dissolution étendue d'iodure de zinc amidonné ;
g) Avec l'aspiration qui absorbait 1 667 litres d'air par heure.

La température dans l'étuve à l'air chaud a été portée à 70 centigrades. Après une heure d'exposition, aucune trace de décomposition ne se montra et la température fut portée à 85 centigrades. Après trente autres minutes, la température dans l'étuve à l'air chaud a été portée à 100 centigrades. Après une exposition totale de 113 minutes, les premières traces d'un anneau violet se montrèrent à 5 millimètres au-dessus de l'extrémité effilée du petit tube de verre plongé dans la solution iodo-zinco amidonnée. Après 40 autres minutes (153), l'anneau violet était formé et parfaitement visible.

Une nouvelle exposition jusqu'à une durée totale de 180 minutes n'apporta aucun changement au liquide *e* et l'essai fut arrêté.

Quant à l'explosif dans la nacelle, une assez grande partie de la nitronaphtaline avait distillé et l'explosif lui-même était devenu plus difficilement inflammable.

Explosif type 60. — Composition : nitronaphtaline 12 %, huile de ricin 6 %, acide picrique 2 %, chlorate de potasse 80 %.

La disposition de l'appareil était celle qui a été précédemment décrite ; la nacelle contenait 0,5050 gr. d'explosif. L'aspirateur fonctionnait à 1 767 litres par heure. La température dans l'étuve à air chaud fut maintenue d'une façon permanente à 70 centigrades. On constata les premières traces de coloration à l'extrémité du petit tube de verre dans le liquide *e* à partir de 115 minutes ; après 32 minutes (soit 147) l'anneau était formé et nettement visible. On ne put constater aucune coloration de la solution *e*, même après une durée totale d'exposition de 695 minutes. La quantité d'explosif contenue dans la capsule avait subi une perte de poids de 0,0094 gr. Il était plus difficilement inflammable et brûlait paresseusement. Pendant l'expérience il se volatilisa 13,8 % de nitronaphtaline, qui se déposa dans la partie rétrécie du tube.

Essai de stabilité d'après le professeur Abel. Type 41. — L'appareil reçut 50 grains (3,9499 gr.) et la bande de papier iodoamidonnée humectée jusqu'à la moitié de glycérine étendue. La température fut portée à 71 centigrades ; une coloration jaune brun apparut au bout de 13 minutes sur la partie sèche, au bout de 43 minutes sur la partie humide de la bande de papier réactif, produite par la nitronaphtaline distillée.

Type 60. — Le ballonnet contient 3,8986 gr. d'explosif, tout le reste est comme précédemment. Au bout de 65 minutes d'exposition, le papier n'était pas encore colorié.

Les explosifs en question sont donc sûrs au point de vue de la stabilité.

Résistance aux hautes températures et à la flamme. — Les explosifs se correspondent tellement dans leur façon de se comporter, que les résultats des expériences sur leur résistance aux hautes températures, au feu, au choc, à la pression et au frottement, peuvent être présentés ensemble.

Les explosifs peuvent être exposés, sous forme de poussier libre ou de cartouches, pendant plusieurs jours, dans une étuve à 40° ou 50°, sans éprouver de modification ou de décomposition. Si on les porte à une température plus élevée, ce qui fut fait dans des tubes à essai, suspendus dans un bain de mercure, il se produit entre 90° et 100° une fusion partielle qui donne à la masse une apparence humide. En élevant la température jusqu'à 200°, on n'obtient ni inflammation ni explosion ; par suite d'une volatilisation partielle des substances organiques, l'aspect se modifie et une coloration brune se produit. Si l'on étend l'explosif en poudre libre sur une tôle de fer et qu'on chauffe celle-ci avec la flamme d'un bec Bunsen, il y a d'abord un dégagement de gaz, puis il y a de petites incandescences par places, de petites parcelles brûlent et la combustion se propage lentement à la masse sans qu'à aucun moment de l'expérience on ait pu observer d'explosion. Si on place l'explosif sur la plaque préalablement fortement chauffée, il s'enflamme et brûle tranquillement. Dans ces essais, il reste généralement sur la plaque de l'explosif non consumé. Les plaques ont été portées au rouge blanc avec le même résultat ; une tringle en fer fut portée au rouge blanc et enfoncée dans des cartouches ; il en résulta une combustion vive, mais pas d'explosion.

Il se présenta dans la fabrique de Chedde, un moyen particulier de porter brusquement les explosifs à une très haute température en les projetant sur le carbure de calcium, qu'on y fabrique, pendant qu'il coulait des fours électriques à l'état de fleuve de feu, sans obtenir d'explosion. Si l'on cherche à

enflammer les explosifs par le contact d'une flamme, l'inflammation ne se produit pas rapidement et la combustion suit toujours sans explosion. Pour étudier pratiquement la question de savoir si l'inflammation et la combustion d'une grande quantité de ces explosifs provoquent une explosion, on garnit une caisse de bois jusqu'aux trois quarts avec des cartouches et ensuite jusqu'au remplissage complet avec de l'explosif libre, et ensuite on cloua le couvercle. Cette caisse, contenant 20 kilogrammes d'explosif, fut placée sur un bûcher arrosé de pétrole, qui brûla longtemps avec une flamme brillante sans enflammer l'explosif ; l'inflammation se produisit lorsque la caisse eut brûlé longtemps et que le feu eut pénétré à l'intérieur. L'explosif une fois enflammé, brûla vivement, cependant sans explosion. Ce qui le prouva d'une façon éclatante, ce fut qu'après la combustion de l'explosif, la caisse avait conservé sa forme, bien que par places elle fût complètement carbonisée. Il a été impossible, malgré de nombreuses modifications des expériences, de provoquer l'explosion par la flamme ou par l'échauffement, on a constamment obtenu à la place une combustion plus ou moins vive.

Mesure de la rapidité de combustion au point de vue de sa propagation. — Elle résulte des expériences suivantes : A l'aide d'un cadre de bois de 1 mètre de long, 5 centimètres de large, 1 centimètre d'épaisseur, on disposa sur le sol nivelé une traînée régulière d'explosif et on en employa pour cela environ 500 grammes. Après avoir enlevé le cadre en bois, on enflamma cette traînée à un bout, la propagation de la combustion d'une extrémité à l'autre dura : 1,98 secondes pour le type 40 ; 2,142 secondes pour le type 60 *bis*. La combustion se produisit lentement, tranquillement, et tout à fait incapable d'explosion.

Résistance à l'acide sulfurique concentré. — Ces explosifs contenant du chlorate de potasse, il parut possible qu'on pût en provoquer l'explosion par l'acide sulfurique concentré. Les expériences prouvèrent le contraire, bien qu'on ait employé jusqu'à 2 kilogrammes d'explosifs. En faisant couler sur l'explosif l'acide sulfurique concentré, on ne produisit qu'une combustion vive mais jamais d'explosion.

Extinction des explosifs en combustion. — L'eau s'est montrée particulièrement appropriée à ce but. On parvient facilement et rapidement à éteindre avec des faibles quantités d'eau, des quantités relativement grandes d'explosif en combustion ; pour de plus petites quantités il suffit de projeter l'eau à la main. Un kilogramme d'explosif fut étalé sur le sol nivelé en forme de tas allongé et au milieu on humecta avec de l'eau, légèrement et seulement à la surface, une bande de 1 centimètre de large traversant la traînée. On enflamma alors le tas à un bout et il brûla seulement jusqu'à la zone humide que le feu ne franchit pas, de telle sorte que la partie située au delà de la zone humectée resta intacte.

Résistance au choc, à la pression et au frottement. — Pour expérimenter la sensibilité au choc on fit usage d'un mouton de choc dont le poids tombait sur une enclume d'acier trempé encastrée dans le sol. On faisait tomber le poids en coupant la corde à l'aide d'une capsule explosive, ce qui provoquait une chute absolument brusque et un choc très violent. Dans une partie des expériences on posa par-dessus l'explosif un court cylindre en acier d'un diamètre correspondant à celui du poids de choc, sur lequel frappait directement le mouton. Ce dispositif rendait l'épreuve plus dure. Une ou plusieurs cartouches furent placées librement sur l'enclume, et on laissa tomber dessus, d'une hauteur de 3,50 m., un poids de 25 kilogrammes. Quatre cartouches d'environ 75 grammes, placées sur l'enclume, furent recouvertes du cylindre en acier, sur lequel on fit tomber le poids de choc de 25 kilogrammes d'une hauteur de 3,50 m. Dans toutes ces expériences on n'obtint ni explosion ni inflammation ; les cartouches furent fortement comprimées. Une petite caisse en bois remplie de cartouches (2 kilogrammes) fut écrasée sous le choc d'un poids de 62 kilogrammes tombant de 3,50 m. de hauteur sur l'enclume. Les cartouches furent fortement aplaties et déchirées, mais il n'en résulta ni explosion ni inflammation. Ces essais furent répétés un grand nombre de fois, toujours avec les mêmes résultats. Les explosifs, placés sur les rails d'une voie ferrée, subirent le passage d'un train entier, comprenant une locomotive et 10 wagons chargés de moellons. Pour cela les explosifs furent placés sur le rail à l'état de cartouches ou de poudre libre mélangée, pour augmenter le frottement, de sable dur, de petits cailloux et de scories de charbon. Dans aucun cas ces expériences ne provoquèrent l'inflammation ou l'explosion. Le poids de la locomotive atteignait 10 tonnes, et celui de chaque wagon 4 tonnes et demie. On rechercha enfin si les explosifs, traversés par une balle de fusil, font explosion. Cette influence fut étudiée sur l'explosif aussi bien en poudre qu'en cartouches. Dans ce but on remplit des caisses de bois d'explosif en poudre libre fortement tassée et on les ferma d'un couvercle. Des caisses de bois furent également remplies de cartouches comptées, et, en outre, on suspendit librement avec une ficelle des cartouches isolées ou ficelées en paquets. Dans des tirs répétés sur ces échantillons avec le fusil militaire suisse à une distance de 7 à 10 mètres on n'obtint, dans aucun cas, l'explosion ou l'inflammation. Lorsque, par contrôle, on tira de la même manière sur des cartouches de dynamite Guhr, on obtint une explosion violente et complète.

Conclusion.— Par suite des expériences il résulte que les cheddites présentent les avantages suivants :

1° Facilité, simplicité et sécurité de fabrication.

2° Sécurité absolue de transport, de conservation, de manipulation et d'emploi.

3° Résistance complète aux intempéries et aux agents atmosphériques permettant le transport, la conservation et l'emploi sous tous les climats et en toute saison. Le froid n'a aucune action sur les cheddites ; en effet on a tiré, sans aucun résultat, sur des cartouches portées à — 10°. Les explosifs portés à — 10° ont été projetés brusquement dans un récipient chauffé à 80° ; pas d'explosion ni d'inflammation.

4° Facilité et sûreté d'emploi soit en poudre libre, soit en cartouches, dues à la plasticité des explosifs.

5° Densité élevée n'exigeant pas l'emploi de trous de mine d'un diamètre supérieur à ceux que nécessite la dynamite.

6° Détonation assurée, avec un tassement suffisant dans les trous de mine, avec des amorces de 1 gramme de bonne qualité et, dans tous les autres cas, avec des amorces de 2 grammes au plus.

7° Production de gaz auxquels les mineurs s'habituent très rapidement.

Les types brisants nos 60 et 60 *bis*, ont une puissance au moins égale à celle de la dynamite n° 1 ; le type progressif n° 41 a une puissance au moins double de celle de la poudre noire. Le prix de revient des cheddites est inférieur à celui de tous les explosifs industriels actuellement en usage à égalité de puissance et de poids.

Il peut être intéressant de savoir que la fabrique affirme que le chlorate de potasse fabriqué par voie électrolytique, qu'elle emploie, n'est pas efflorescent, contrairement aux assertions de la plupart des ouvrages scientifiques. On a conservé pendant plus de cinq mois, à l'air extérieur, de grands cristaux de chlorate de potasse de plus de 5 centimètres de côté, et de 3 à 4 millimètres d'épaisseur, sans qu'ils cessassent d'être transparents et sans qu'ils présentassent la moindre trace d'efflorescence à leur surface.

Des causes de décomposition des nitrocelluloses et des méthodes employées pour déterminer leur degré d'instabilité

Par **M. Maurice Jacqué.**

(*Zeitschrift für das gesammte Schiess-und Sprengstoffwesen*, **1906**, 205 et 395).

C'est toujours une question de la plus haute importance tant pour le fabricant que pour le consommateur d'être fixé aussi rapidement et aussi exactement que possible sur la limite de sécurité qu'ils peuvent attribuer aux explosifs emmagasinés ou maniés journellement. S'il convient, d'une part, que le consommateur soit défendu, à la réception des produits qu'il achète, contre les accidents dus à l'instabilité et au manque de résistance de l'explosif vis-à-vis des actions extérieures, il n'est pas juste, d'autre part, que le fabricant soit obligé de passer par les fourches caudines de « tests » assez mal définis, dépendant beaucoup trop de l'observateur et d'autres conditions n'ayant rien à voir avec l'échantillon examiné, sans qu'il lui soit au moins permis de faire vérifier par des méthodes plus précises si vraiment il y a lieu de rejeter ses produits.

Aussi le problème de la stabilité joue-t-il un rôle capital dans la fabrication des nitrocelluloses, base de la plupart des poudres actuelles et partie intégrante d'un grand nombre d'explosifs.

On entend par stabilité des explosifs la propriété qu'ils présentent à des degrés divers de résister pendant un temps plus ou moins long aux actions qui tendent à les détruire (température, humidité, conditions atmosphériques, emmagasinage en masse, etc.).

La stabilité dépend de la constitution même du produit, de la nature de ses impuretés et bien entendu de l'ébranlement auquel on le soumet. En particulier, dans les cas des nitrocelluloses, l'action continue d'une température relativement élevée, étant surtout redoutable ; c'est l'étude de ses effets qui sert de base à l'examen de la stabilité de ces corps. De nombreuses méthodes ont été proposées ; contrôlés les unes par les autres, elles donnent des indications utiles et efficaces ; cependant on a eu quelquefois le désagrément de constater que telle nitrocellulose, telle poudre qui avait passé pour bonne à un moment donné ne réunissait plus au bout de quelques années, voire même de quelques mois, les mêmes conditions de stabilité qu'au début.

A quoi peut tenir cette sorte de rétrogradation ?

Ecartons d'abord les causes accidentelles, beaucoup plus fréquentes qu'on ne se l'imagine : impuretés introduites par des négligences difficiles à éviter complètement, emmagasinages, transports, emballages défectueux, contacts regrettables de matières soigneusement élaborées avec des produits susceptibles de les altérer ; tonnes de matières emmagasinées sans ventilation suffisante, sous des toits de tôle ondulée dans les pays chauds ou encore dans des soutes de navires où la température peut dépasser 40 et même 45°. Que nous voilà loin de l'échantillon soigneusement gardé dans un flacon du laboratoire et des tests d'autant plus commodes qu'ils sont plus courts ! D'ailleurs, on ne peut pas exiger, dans la plupart des cas, que les règlements de conservation soient aussi sévères que ceux de réception ; mais il y a là une anomalie sur laquelle il n'est peut-être pas inutile d'attirer l'attention.

Ces causes extérieures éliminées, il existe sans aucun doute d'autres causes de rétrogradation de la « stabilité » : les unes sont dues à la nature même des nitrocelluloses ; les autres ont pour cause les impuretés inhérentes au mode de fabrication.

Disons de suite que l'expérience démontre que l'instabilité des nitrocelluloses est d'autant plus marquée qu'elles s'approchent davantage des limites extrêmes de nitration, limites que l'on met une certaine coquetterie à atteindre et sur lesquelles les discussions seront encore longtemps ouvertes.

Il y a, si je peux m'exprimer ainsi, de véritables étages dans la constitution de ces corps ; ils ne se construisent que par réactions successives, plus ou moins lentes ; lorsque l'un de ces étages n'a pu encore se compléter, ou lorsqu'il a été suffisamment ébranlé par une cause extérieure quelconque, il finit par se démolir jusqu'à ce que l'édifice soit en quelque sorte nivelé. Les nitrocelluloses tendent en effet à trouver plus ou moins vite les états d'équilibre le plus stable, qui correspondent à ce que le prof Will a appelé les « nitrocelluloses normales ». Dans l'industrie, les produits bien stabilisés sont des mélanges de nitrocelluloses normales et tous les états intermédiaires doivent être réduits à l'état de stabilité inférieur le plus proche pour que la nitrocellulose soit acceptable. Quant à l'homogénéité absolue, elle n'est pas facile à atteindre même au laboratoire où l'on emploie des quantités relativement considérables d'acides pour un faible poids de cellulose ; les produits industriels ne sont jamais homogènes ; ils ne peuvent que renfermer une quantité dominante de l'un des types normaux.

Les expériences délicates du Dr Will [1] ont démontré qu'à un type donné correspond à diverses températures et en particulier à 135° une loi de décomposition bien déterminée. Il y a dans chaque cas une sorte de stabilité maxima qu'on ne peut dépasser : pour apprécier cette stabilité, on mesure les volumes d'azote obtenus dans la décomposition de 2,5 gr. de nitrocellulose chauffée à 135° ; les gaz sont entraînés par un courant régulier de 1000 cbcm d'acide carbonique à l'heure; ils passent dans un tube à combustion où les oxydes de l'azote sont réduits ; une solution de soude et mieux encore de potasse caustique retient l'acide carbonique ; enfin l'azote restant est mesuré dans une burette. M. Will a étudié par sa méthode la stabilité des nitrocelluloses obtenues avec des mélanges divers. Il a trouvé que, toutes choses égales d'ailleurs, la stabilité variait en raison directe des proportions d'eau et en raison inverse des proportions d'acide sulfurique dans le mélange. Il fallait s'y attendre ; l'action décomposante de l'acide sulfurique concentré sur tous les hydrates de carbone et sur leurs dérivés est bien connue ; l'eau, au contraire, diluant le mélange, modère la réaction ; elle diminue aussi la densité du mélange et sa viscosité et l'on sait que le trempage est d'autant plus uniforme que le volume du liquide est plus grand. Ces études ont encore démontré scientifiquement ce que les praticiens avaient observé depuis longtemps : plus une nitrocellulose est riche en azote, plus elle se décompose rapidement et, bien entendu, la décomposition croît très vite avec la température. Le Dr Will a même pu exprimer ce dernier phénomène par la formule :

$$\text{Log } N = 8,84211 - 22,857 \times 0,9932\ t.$$

où N indique le nombre de milligrammes d'azote dégagés par unité de temps (le quart d'heure) pour un type de cellulose normale donné et *t* la température de l'essai.

Il trouve aussi qu'à partir de 135°, la quantité d'azote dégagée dans l'unité de temps va constamment en se doublant pour chaque augmentation de 5° et cela, quel que soit le type de nitrocellulose examiné.

Ces expériences sont intéressantes en ce qu'elles ont permis de fixer la stabilité maxima de divers types ; ces données sont d'ailleurs obtenues dans des conditions de laboratoire toutes spéciales, ce qui fait que lorsque l'on essaie d'appliquer la méthode à la fabrication courante, on n'obtient pas des résultats comparables à ceux qu'a donnés le procédé dans les essais du Dr Will [2]. — Les nitrocelluloses normales, obtenues avec un volume de liquide 50 fois plus grand que le volume de la cellulose trempée, agitées pendant 10 minutes dans les essoreuses, lavées avec 100 fois leur volume d'eau distillée, renouvelée constamment pendant 8 jours, essorées, bouillies dans une marmite de fonte émaillée, à niveau constant, avec de l'eau distillée et 1 % de Na^2CO^3, essorées à nouveau, puis lavées pendant 48 heures avec de l'eau distillée, séchées enfin sur du papier à filtrer à une température inférieure à 45°, — ne peuvent être comparées que de loin avec celles que l'on obtient par les procédés industriels les plus perfectionnés. — Mais il n'y aurait pas des données positives, si la science se bornait à enregistrer les résultats des phénomènes complexes, où les causes secondaires obscurcissent et faussent même souvent en apparence les lois qui régissent celui que l'on prétend observer. Il faut donc pour obtenir des résultats comparables se débarrasser autant que possible de toutes les variables dont on n'étudie pas l'influence. C'est ce qu'a fait le Dr Will et cela lui a permis de démontrer que toute nitrocellulose normale dégage sensiblement les mêmes quantités d'azote (à l'état d'oxyde) dans des temps égaux, à condition que la température soit constante et suffisamment élevée (135 à 150°) pour que les volumes dégagés soient assez grands en comparaison des petites variations accidentelles.

Nous pensons que cette méthode peut être simplifiée et appliquée utilement à l'étude des nitrocelluloses industrielles qui sont, nous l'avons déjà dit, des mélanges plus ou moins complexes de nitrocelluloses normales (après stabilisation).

Ceci nous conduit à dire quelques mots sur l'homogénéité des nitrocelluloses industrielles.

Tous ceux qui connaissent cette industrie savent le rôle capital que jouent dans la nitration les masses respectives des mélanges nitrants et de la cellulose. Sans insister trop longtemps sur cette question, ce qui nous entraînerait hors de notre sujet, nous n'exagérerons pas en disant qu'un mélange où l'on trempe 1 % de son poids de cellulose donne pour certaines densités et teneurs du mélange nitrant des produits contenant 1 et même 2 % de plus d'azote que si l'on y trempe 4 fois plus du carbohydrate Il y a plus : on pourra, avec des mélanges appropriés, obtenir des cotons insolubles avec un grand excès d'acides et des cotons parfaitement solubles et de plus en plus faibles quand les proportions de cellulose augmentent. Ainsi, les masses respectives du mélange nitrant et de la cellulose jouent dans la nitration un rôle aussi important que la composition du mélange C'est pour éliminer cette variable que Eder [3], Vieille, Lunge, Weintraub et Bebie, Bruley, Kisniemsky ont opéré dans des conditions telles que leurs mélanges diffèrent assez peu à la fin de leurs expériences, de ce qu'ils étaient au commencement. Aussi, beaucoup de praticiens appliquant leurs données sans attacher l'importance nécessaire à la particularité que nous signalons, ont-ils trouvé des résultats trop faibles généralement fort différents de ceux qui ont été indiqués par ces savants Ces derniers n'ont d'ailleurs pas tous dosé leur azote dans les mêmes conditions, ni sur des produits pulpés et stabilisés. Quoi qu'il en soit, lorsque l'on s'arrange pour que les acides arrivent à la même condition finale, on constate, — toutes choses égales d'ailleurs, — que les résultats sont très comparables.

Le choix du mélange initial, dépend donc de la quantité de cellulose à tremper autant que de la densité et de la teneur en eau de l'acide.

---

(1) Will. — *Mitt. a. d. Zentralst.* Neu-Babelsberg, **1900**, [2], 5, 24.

(2) Will — *Mitt. aus dem Zentralst. f. Wiss.-Techn, Untersuchungen*, Neu-Babelsberg, **1902**, [3], 5-40 ; *Id.*, [3], 30-40.

(3) Eder-Berl. — *Ber.*, XIII, S. 169 ; Vieille. — *Mem.*, II, 211-224, Bl. 39, 527 ; Lunge et Weintraub. — *Zeitschr. angew. Chem.*, **1899**, 472. ; Lunge et Bebie — *Id.*, **1901**, 567 ; Lunge. — *J. Amer. chem. Soc.*, **1901**, 23, (8), 527-579 ; Bruley. — *Mém* , p. et salp. VIII ; Kisniemsky. — *Id.*, X, 64-79.

Il est certain, *a priori*, que les nitrocelluloses sont d'autant plus homogènes que la proportion d'acides employés à la nitration est plus grande ; cependant tant que l'on se tient dans certaines limites qu'il faudrait se garder de dépasser, ce défaut n'est pas aussi marqué qu'on pourrait le croire et, dans nombre de cas industriels, il n'a pas grande importance. C'est que les réactions de la cellulose ne sont pas instantanées, mais successives, et si la matière est bien uniformément mouillée la réaction se poursuit normalement; mais il est évident que l'acide s'affaiblissant avec le progrès de la réaction, le maximum de nitration ne peut jamais dépasser celui qui correspond au mélange final. Les limites imposées sont déterminées par l'état de la cellulose qui est plus ou moins hydrophile, plus ou moins pure, par les moyens d'agitation dont on dispose, par la densité des mélanges, la température à laquelle on opère, la durée de la nitration, etc., etc. Les conditions économiques de l'industrie obligent à limiter les quantités d'acides employés ; d'autre part, sauf pour certaines spécialités (cotons photographiques, pharmaceutiques, etc...), on n'emploie pas des ouates de première qualité. Ce sont des résidus de filature fort bien lavés, quelquefois même trop bien lavés, avec des fibres tordues quand elles ne sont pas en partie détruites par les traitements chimiques et physiques du dégraissage et du blanchiment ; elles contiennent toujours des corps dont la constitution cellulosique a été plus ou moins modifiée et on a forcément des vitesses de réactions différentes en différents points : c'est là une cause importante d'hétéro généité.

On comprendra d'après ce qui précède qu'une nitrocellulose industrielle puisse dans certains cas contenir de petites quantités de nitrocelluloses de type plus élevé en azote que celui qui correspond à la nitrocellulose qui domine dans le mélange ; tout récemment stabilisée, il peut se faire que les petites quantités de cette nitrocellulose élevée ne donnent pas d'indications précises avec certains tests en usage ; mais la moindre action extérieure aidant, ces petites quantités du type plus élevé tendront à se décomposer et le « test » rétrogradera de ce chef.

Si nous ajoutons les produits dus aux petites décompositions partielles, difficiles à éviter complètement, enfin et surtout les matières fines en suspension dans les acides résiduels (dérivés nitrosés, aldéhydiques, acide oxalique) que la nitrocellulose retient énergiquement nous comprendrons comment le produit industriel contient fatalement des matières qu'il faut détruire pour assurer sa sécurité. La plupart d'entre elles ne résistent pas aux lavages à l'ébullition ; mais il semble bien que d'autres ne se décomposent que lentement même aux températures élevées que l'on emploie aujourd'hui pour la stabilisation ; il faut alors de nombreux lavages à chaud, suivis de copieux rinçages à froid : ces derniers sont indispensables, l'action de la chaleur ayant toujours pour résultat une décomposition plus ou moins complète des produits insuffisamment stables. Il n'est pas impossible d'ailleurs de se débarrasser de ces produits gênants par une attaque ménagée ; mais c'est là un procédé trop délicat pour que d'une manière générale, on puisse l'appliquer indistinctement à toutes les nitrocelluloses. — Celles qui sont fortement nitrées (aux limites dont nous avons déjà parlé) ne résistent même pas, en présence de l'eau, à l'action de la vapeur sous faible pression. — Les cotons-poudre à 13,6 ; les collodions à 12-8, — sans grande utilité d'ailleurs, — n'ont jamais donné, à ma connaissance, des tests remarquables : en général, ils se décomposent franchement au bout d'une dizaine de minutes, pour peu qu'on élève la température aux environs de 80°.

Au sujet des rétrogradations du test, nous citerons deux observations que nous avons eu l'occasion de faire il n'y a pas longtemps et qui mettent bien en évidence deux causes distinctes de ce phénomène. Il s'agissait dans le premier cas d'un lot de coton à 12,25 d'azote fabriqué avec de vieux acides ; après de nombreux lavages à l'ébullition et des rinçages soignés aux essoreuses, on avait obtenu 27 minutes au test d'Abel à 80° et 34 minutes au tournesol à 135° ; après de nouveaux lavages à l'ébullition, nous eûmes la surprise de voir redescendre le test successivement à 16, 12 et même 9 minutes au test d'Abel tandis que l'essai au tournesol ne descendait pas au-dessous de 30 minutes ; puis brusquement, après un nouveau lavage, le test remonta à 25 minutes. Une série d'analyses soigneusement faites démontra que la perte d'azote n'était pas sensible. Il s'agissait donc bien d'une impureté qui s'était lentement détruite en accélérant à la fin sa décomposition et non pas d'une véritable transformation de la nitrocellulose.

Dans le second cas, on examinait un collodion à 12,6/12,7 ; on avait obtenu non sans peine, un test de 14 à 15 minutes au papier à l'iodure de zinc à 80° et 132 minutes au tournesol. Après de nouveaux lavages à l'ébullition, on constata que le produit était devenu complètement instable. Le test d'Abel donnait de 5 à 6 minutes et, ce qui est plus grave, l'essai au tournesol était détestable. Ce n'est qu'après de nombreux lavages à chaud et à froid que l'on obtint un produit suffisamment stable : or, l'analyse démontra que la teneur en azote avait notablement baissé ($12,42 \pm 0,03$). Il y avait eu cette fois altération de la nitrocellulose. Il résulte de ces cas particuliers qui, heureusement ne se présentent pas tous les jours, à un tel degré, que le test effectué à un moment donné n'indique pas toujours d'une façon absolue le degré réel de stabilité du produit examiné.

MM. Hake et Lewis [1] ont essayé de démontrer que l'une des causes de l'instabilité des nitrocelluloses était due à la présence de petites quantités d'éthers sulfuriques. On sait que les éthers sulfuriques de la cellulose sont extrêmement solubles dans l'eau et surtout dans l'alcool ; ils se décomposent en acide libre, en glucose ou dextrines [2] ; mais malgré l'adhérence de ces corps, la fibre du coton, il ne paraît guère probable qu'ils résistent aux nombreux lavages et aux pulpages que les nitrocelluloses ont à subir.

J'ai essayé de trouver des traces d'acide sulfurique en faisant passer du gaz ammoniac pendant plusieurs heures sur 1 kilogramme de coton humide, lavant soigneusement ensuite à l'eau distillée, recueillant l'eau par compression au-dessus du vide, évaporant ensuite dans le vide à quelques centimètres cubes : je n'ai pas réussi à mettre en évidence la moindre trace d'acide sulfurique avec le

(1) *Journal of Chem. Ind.*, **1905** (374-381), n° 914.
(2) Beilstein. — *Handbuch der O. Ch.*, t. I, p. 1077.

chlorure de baryum ; il s'agissait, bien entendu, de cotons convenablement stabilisés et non pas de cotons mal lavés et insuffisamment pulpés ; dans ce dernier cas, qui n'a guère de chance de se présenter dans la pratique actuelle, il est évident que la présence de traces d'acide sulfurique ou de ses composés n'aurait rien de surprenant.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas toujours facile de se débarrasser des dernières traces d'impuretés : on s'en rend facilement compte lorsqu'on imprègne une nitrocellulose bien stabilisée d'une solution d'acide oxalique, par exemple, produit qui se trouve souvent dans les vieux acides ; on a beau laver pendant très longtemps, il est fort difficile de ramener les tests à leur première durée.

On comprend facilement d'après ce qui précède comment la détermination de la stabilité, si importante au point de vue de la sécurité du travail et de l'emploi, importante aussi au point de vue économique de la fabrication est délicate à résoudre d'une manière à la fois pratique et équitable. — Nous savons comment les prescriptions par trop sévères ont conduit aux truquages, qui voilant la sensibilité de tests ordinairement employés donnent aux produits une apparence de stabilité qui disparaît d'ailleurs plus ou moins rapidement avec le temps et avec les proportions de matières étrangères employées : c'est une nouvelle cause de rétrogradation et elle n'est pas la moins fréquente. Pour satisfaire les gens très exigeants, on a indiqué nombre de procédés : certains corps absorbent par occlusion les gaz dégagés, vaseline, camphre, huile de ricin ; d'autres retardent par neutralisation l'apparition de vapeurs acides, aniline et analogues ; d'autres enfin comme l'acétone, l'éther acétique, etc., voilent franchement le test par dissolution de l'iode qui tendrait à se former. — Lorsque ces additions sont faites en quantité très petite, leur action reste assez faible ; mais elle est réelle et presque toujours détestable au point de vue de la qualité lorsqu'elles sont relativement notables ; dans ce cas, la fraude est d'ailleurs facile à reconnaître. — Le bichlorure de mercure (reconnaissable à son action sur une feuille d'or), l'acide borique et les borates, les acétates, les salicylates ont été successivement prônés ; ces corps peuvent d'ailleurs, dans certains cas, et à très petites doses, exercer une action utile sur les matières organiques fermentescibles retenues dans la pulpe lorsque les eaux employées dans la fabrication en sont chargées ; le bichlorure en particulier donne avec ces corps des produits insolubles et fixes : on évite ainsi la production possible de faibles quantités d'ammoniaque ; cependant son emploi n'est pas à recommander : car dès qu'on dépasse $^1/_{10\,000}$ $^0/_0$, les tests sont voilés par suite de la combinaison de ce corps avec les gaz nitreux et il arrive même qu'on peut voir paraître et disparaître successivement le masque qui tend à se former.

Le mieux sera d'employer toujours pour les lavages une eau de très bonne qualité ; plus elle sera pure, plus elle dissoudra de matières décomposées dans les lavages à chaud. Il est même préférable qu'elle ne contienne pas de bicarbonates alcalins ; quant aux carbonates alcalins, qui semblent d'abord atténuer les mauvais résultats des tests des nitrocelluloses de qualité inférieure, ils amènent à la longue la décomposition des produits de bonne qualité.

Si les eaux employées contiennent beaucoup de matières organiques, il est à craindre qu'il ne se forme dans la masse spongieuse de petites quantités d'ammoniaque, ce qui ne favoriserait en rien les épreuves de stabilité ; il n'est pas rare non plus que les eaux contiennent des traces appréciables de nitrites ; je ne parle que pour mémoire des eaux souillées de produits chimiques ; elles abondent dans le voisinage des usines. — On est ainsi conduit à donner un rôle important à la purification de l'eau employée pour les lavages.

L'alcool dissout bien la plupart des produits intermédiaires de la nitration ; il dissout aussi les nitrodextrines, les corps aldéhydiques, etc... ; ce serait un auxiliaire précieux, s'il n'était pas si cher. Tous ceux qui se sont occupés du séchage en vue de la fabrication de la poudre savent que les différences de stabilité fréquemment observées avant et après les essorages sont dues à son action dissolvante ; les poudres colloïdales râpées et séchées sont généralement plus stables que le coton qui a servi à les fabriquer ; la pression du laminoir et le râpage doivent cependant tendre à diminuer cette stabilité.

La nitroguanidine (1) a été souvent employée depuis une dizaine d'années pour augmenter effectivement la stabilité des cotons nitrés. Sa combinaison en proportions exactement équivalentes, dans le cas d'une décomposition de la nitrocellulose, fait comprendre comment l'addition de ce corps, en plus ou moins grande quantité, suffit à augmenter utilement la durée des « tests » en usage.

Comment déterminerons-nous donc le degré de stabilité ? Nous contenterons-nous comme on l'a souvent admis d'exposer la nitrocellulose à une température assez élevée pour qu'elle tende à se décomposer, de noter ensuite à l'aide d'une réaction convenablement choisie le nombre de minutes ou d'heures qui s'écoulent entre l'origine de l'exposition et le commencement de la réaction révélatrice ? — Nous verrons qu'on ne peut demander à ces procédés, tels qu'ils sont actuellement employés, que des indications qualitatives assez grossières ; il ne faut pas en dire toutefois trop de mal ; car ils permettent de rejeter immédiatement les produits franchement instables et c'est là un grand service qu'ils rendent.

Mais lorsque l'on a des doutes sur la sécurité d'un produit, lorsque l'on craint le truquage, et, d'une manière générale, chaque fois que cela est possible, il vaut mieux employer des méthodes qualitatives vraiment scientifiques et laisser au second plan les procédés empiriques des papiers réactifs.

Nous avons déjà décrit à grands traits la méthode du prof. Will ; excellente pour le but que poursuivait son auteur, elle est d'application délicate dans la pratique industrielle ; on ne mesure d'ailleurs que l'azote dégagé, alors que la décomposition s'étend en réalité à toute la molécule. Le courant de gaz carbonique est difficile à régler ; s'il est trop lent, les gaz ne sont pas entraînés au fur et à mesure qu'ils se produisent et les observations sont incorrectes ; s'il est trop rapide, tout l'acide carbonique n'est pas intégralement absorbé et il y a encore inexactitude. Il est d'ailleurs indispensable que ce dernier soit absolument pur, ce qui exige des précautions minutieuses.

(1) Pelliot et Hoffmann, 1896, Flaudeng, 1898. — Voyez *Mém. Poud. Salp.*, Vieille, XI, p. 194. — Flemming. — *Zeitschr. für angew. Chem.*, XLVI, 1898, p. 1053.

Le dispositif de Mittasch [1], enregistrant automatiquement les volumes de gaz produits à 140° dans des temps égaux, celui de Bergmann et Junk [2], où l'on dose à l'état de AzO^3H les oxydes de l'azote dégagés par 2 grammes de nitrocellulose chauffée à 132° pendant 2 heures, et transformés en acide nitrique par le permanganate, la méthode manométrique d'Obermüller [3] basée sur les variations de pression observées à des intervalles réguliers dans la décomposition d'un poids connu de nitrocellulose, avec détermination de la perte de poids finale, donnent des résultats précieux lorsqu'il s'agit de comparer des produits analogues, mais provenant de fabrications différentes. Mais la loi de décomposition n'est pas la même dans ces différents procédés ; ainsi la décomposition à l'air libre est moins rapide que celle qui se produit dans le vide. — Cependant, le classement final reste en somme le même et il est généralement d'accord avec ceux que donne le test Sy, employé à 135° au lieu des 115° qu'indique son auteur.

Mais ces procédés ont l'inconvénient de nécessiter des appareils assez fragiles et des observateurs ne manquant pas d'adresse. Il arrive aussi que l'on a un grand nombre d'observations à faire dans des laboratoires insuffisamment montés ; on est donc obligé dans ce cas de recourir à des méthodes exigeant un matériel moins compliqué. Parmi ces épreuves, celle qui a été proposée par M. Sy est une des plus commodes ; elle a quelque rapport avec l'épreuve Thomas [4] qui consiste à chauffer dans un tube fermé 3 grammes d'explosif pendant 8 heures, tous les jours, à une température de 100° environ ; on note le moment où des vapeurs rouges commencent à apparaître. Cette épreuve n'en finit pas et elle manque de précision.

M. Sy [5] chauffe à 115° pendant plusieurs jours, à raison de 8 heures par jour, un échantillon de 4 grammes de nitrocellulose ; il note les pertes de poids successives. La relation qui existe entre la décomposition et la durée de l'exposition à une température déterminée est ainsi prise comme mesure de la stabilité.

Mais il y a là un point très délicat dans l'application de cette méthode ; il faut être bien sûr à l'origine que la nitrocellulose est parfaitement sèche ; or, on sait combien sont difficiles à chasser les dernières traces d'humidité. Comme M. Will [6] l'a fait remarquer, les nitrocelluloses séchées à 40-50°, jusqu'à poids constant gardent toujours une sorte d'humidité de constitution, d'autant moindre, toutes choses égales d'ailleurs, que la nitrocellulose est plus riche en azote. Il faut pour chasser ces dernières traces abandonner pendant plusieurs heures la nitrocellulose dans le vide sec en présence d'acide sulfurique. Dans ces conditions, un collodion à 12,2 par exemple, séché à 45° jusqu'à poids constant peut encore perdre 1/2 °/₀ de son poids. Il n'est donc pas extraordinaire que, lorsqu'on néglige cette précaution, on trouve le premier jour une perte de poids plus considérable que les jours suivants. Cette cause d'erreur éliminée, les pertes de poids sont généralement très faibles pendant une dizaine de jours, puis de quelques milligrammes au début, elles vont en s'accentuant et deviennent au bout d'une quinzaine de jours de l'ordre du centigramme ; elles passent par un maximum et redescendent lentement vers un poids constant qui généralement n'est pas bien éloigné de la moitié du poids initial.

On voit combien cette épreuve est longue ; il faut vraiment avoir beaucoup de temps et de patience pour la mener jusqu'au bout ; aussi préférons-nous opérer à une température plus élevée et variant suivant les cas de 130 à 140° ; on répète les pesées de 2 en 2 heures. Pour les rendre comparables on les effectue toujours dans les mêmes conditions ; on laisse refroidir les godets contenant la nitrocellulose au-dessus de l'acide sulfurique dans un exsiccateur où on fait le vide avec une pompe à mercure. Au bout d'une demi-heure on fait passer rapidement le godet dans une balance de Curie, ce qui permet d'opérer instantanément, puisque le poids étant connu d'avance au centigramme près, il suffit de lire le micromètre pour avoir immédiatement la variation de poids.

Il est intéressant de répéter les mêmes essais en vase clos et, à cet effet, nous employons des godets munis à la partie supérieure d'une rigole à plaque de caoutchouc ; le couvercle, fortement pressé dans la rainure à l'aide d'une équerre à vis, permet d'obtenir une fermeture hermétique ; les pesées se font comme dans le cas précédent.

Pour le contrôle de la fabrication, on compare les produits obtenus journellement avec un échantillon type analogue, mais préparé et stabilisé au laboratoire avec les précautions les plus minutieuses. La loi de décomposition du produit industriel doit être sensiblement la même que celle de la nitrocellulose type.

Rien n'empêche d'ailleurs d'ajouter à ce contrôle celui que donnent le test d'Abel [7] et sa modification à l'iodure de zinc [8], celui de Spica [9] au chlorhydrate de métaphénylènediamine, et celui de Guttmann à la diphénylamine [10] ; mais encore faudra-t-il les appliquer d'une manière intelligente : ainsi le test Guttmann donne assez longtemps avant l'apparition de la raie bleue une bande jaunâtre plus ou moins accentuée ; la trace la plus insignifiante de vapeurs nitreuses affecte violemment les papiers Spica, si extraordinairement sensibles ; d'autres produits volatils marquent au contraire plus rapidement les papiers iodurés que les deux autres ; quoi qu'il en soit, il y a généralement assez de concor-

(1) *Zeitsch. f. a. Chem.*, **1903**, 16, 929 ; cf. A. Saposchnikoff et W. Jagellowitch. — *Chem. Centr.*, **1906**, 1, 339.
(2) *Zeitsch. f. a. Chem.*, **1904**, 17, 982.
(3) *Berl. Bezirksverein der Ver. Deutsch. Chem.*, 11 octobre **1904**.
(4) *Zeischr. f. angew. Chem.*, **1898**, p. 1027 et **1899**, p. 55.
(5) *Journal of the Amer. Chem. Society*, **1903**, 549.
(6) W. Will. — *Mitt Centralst. f. Wiss. Techn. Unters*, Berlin **1904**, n° 4. — C. O. Masson. — *Proc. Roy Soc.*, **1904**, 74, 230-254 ; cfr. Haller. — *Les Ind. chim.*, vol. II, 420.
(7) *Transactions of the Royal Society*, **1866**, 269 ; *Home office order*, 764, pst. **1886**.
(8) Règlements allemands.
(9) *Atti del Reale J. di Scienze*, **1899**, p. 27 et 289.
(10) *Dingler's Fol.*, J., **1897**, p. 37, *Zeitsch. f. A Chem.*, **1900**, p. 592.

dance dans les observations et il est évident que quand les 3 papiers ont donné une marque bien nette à quelques minutes d'intervalle les uns des autres, ils indiquent bien un même phénomène. Mais est-ce d'une trace insignifiante, est-ce d'un commencement de décomposition qu'il s'agit : il y a lieu de distinguer.

Examinons deux nitrocelluloses de même espèce ; l'une donne une légère marque jaunâtre au test à l'iodure au bout d'un quart d'heure, par exemple ; on poursuit l'essai pendant trois quarts d'heures sans observer d'extension sensible de la marque ; l'autre ne donne aucune trace révélatrice avant 25 minutes ; mais l'observation postérieure du papier réactif qui devient violet en peu de minutes signale une action d'un autre genre. Dirons-nous que la première nitrocellulose est moins stable que la seconde ? Oui, d'après les règlements ; cependant, d'après le sens commun, c'est le n° 1 qui est le plus stable.

Autre exemple. — Un coton me donne 25 minutes au test Abel à 80 ; une nitroglycérine me donne une demi-heure au même test à 72° : je mélange les deux corps et je fais l'épreuve de la pâte. Je trouve 12 minutes à 70 : l'épreuve de la poudre fabriquée me donne 26 minutes à 72. Suis-je autorisé à en conclure que le seul fait de mélanger la nitrocellulose avec la nitroglycérine et l'eau a déterminé l'instabilité de la matière ? Ou ne serait-ce pas plutôt qu'une trace d'impureté soluble dans la nitroglycérine, et retenue plus ou moins énergiquement dans les tubes capillaires du coton, se volatilise plus facilement dans ces conditions et est ainsi mise en évidence. Mais cette impureté existait avant le mélange et malgré les apparences la stabilité est la même après qu'avant.

Et puis, c'est l'influence du papier, plus ou moins pur, d'épaisseurs inégales, de pouvoir d'absorption différent ; c'est la quantité de glycérine, l'âge du papier, la cote personnelle de l'observateur, la durée et le mode de séchage adopté, etc., qui font varier très sensiblement les résultats obtenus. Je crois que tout le monde est d'accord sur ce point.

On pourrait cependant éliminer une grande partie de l'arbitraire, en exigeant une durée moindre que celle que l'on demande aujourd'hui, 15 minutes, par exemple, mais mettant à l'étuve à une température analogue à celle des séchoirs, 50°, et examinant de temps en temps les différences dans la durée des tests ; ces renseignements seraient certainement utiles et on constaterait que ce ne sont pas toujours les tests les plus longs tout d'abord qui donnent les meilleurs résultats à la fin de l'épreuve ainsi conduite.

En France, M. Vieille (1) a fait employer une épreuve qui serait excellente si la cote personnelle n'y jouait pas un rôle si considérable, d'autant plus qu'elle est multipliée par le nombre d'observations à effectuer pour chaque épreuve ; le papier doit toujours être semblable au papier type et la pression doit être uniformément maintenue dans tous les tubes, ce qui n'est pas facile à réaliser ; d'ailleurs, la température de 110° ne détermine pas de décompositions improbables et elle est cependant assez haute pour ne pas allonger l'épreuve outre mesure avec le mode d'observation (tournesol) employé. C'est, en somme, un bon test, lorsqu'il est appliqué avec toutes les précautions nécessaires.

Le test à 135° avec observation du papier de tournesol, de la production des vapeurs rouges, de la décomposition finale donne des indications générales utiles, quoique un peu grossières. A ce sujet, M. Petri, de Copenhague, *m'écrit qu'il emploie cette méthode, avec de bons résultats*, pour l'examen du fulmicoton : il se sert d'une éprouvette de 32 centimètres de long et de 16 millimètres de diamètre. Il sèche la nitrocellulose à 70° et en introduit 2,5 gr. sur une hauteur de 4 centimètres ; l'éprouvette est bouchée, puis introduite sur une longueur de 10 centimètres dans un bain de chlorure de calcium à 135° ; au bout d'une dizaine de minutes, il enlève, avec un peu de buvard, l'humidité condensée à la partie supérieure, puis replace l'éprouvette dans le bain. Pour observer la nuance, il remplit une éprouvette témoin d'une solution faite avec 8 milligrammes de bichromate de potasse et 0,4 gr. de sulfate de cobalt cristallisé, pour 1 litre d'eau distillée. Comme arrière-plan d'observation il emploie une lame de talc bien blanc et examine la teinte du tube à une distance de 13 à 15 centimètres au-dessus du fond. Un fulmicoton à 13,2-13,4 doit résister au moins 20 minutes (y compris les 10 premières) à cette épreuve. Avec les collodions, qui mettent plus de temps à se décomposer dans ces conditions, la méthode est moins commode.

Hoitsema (2) a cherché à substituer la température à la durée dans l'appréciation de la stabilité ; un courant d'acide carbonique entraîne les produits de la décomposition de la nitrocellulose sur du coton de verre imprégné de la solution de Guttmann ou de Spica ; on répète l'expérience en abaissant chaque fois la température de 10°, jusqu'au moment où il n'y a plus trace d'entraînement de vapeurs nitreuses ; mais on conçoit que la sensibilité de ce test est encore plus grande que celle des papiers iodurés, etc., des traces, imperceptibles autrement, donnent infailliblement la réaction. Rappelons à ce sujet que Hess (3) avait déjà employé le courant d'air chaud passant sur la nitrocellulose chauffée à 70° : il notait divers stages de la réaction sur la solution d'iodure d'amidon (apparition de la première trace, de l'anneau coloré, de la coloration totale, etc. ; explosion finale). Si l'on compare les résultats obtenus par ces différentes méthodes, on trouve beaucoup de confusion. Ainsi Hoitsema (4), essayant des nitrocelluloses donnant respectivement 4, 12 et 30 minutes au test d'Abel à 65°, trouve par son procédé un seul et même résultat, 100°.

Les tests de longue durée et ceux qui ont trait à la décomposition totale de la nitrocellulose, comme les tests Thomas, Sy, Will, etc., n'ont aucun point de comparaison avec ceux où l'on se contente de déterminer le moment où apparaît une trace de vapeur suspecte. Aussi les résultats que donnent les uns et les autres sont-ils fort différents.

---

(1) Règlements de réception des nitrocelluloses et poudres dans les poudreries françaises.
(2) *Zeitschr. f. angew. Chem.*, **1899**, p. 705.
(3) *Mitteilgn. Art. u. Gen.*, **1879**, 345. — *Dingl. Polyt. Journ.*, 234-43.
(4) Cf. *Anm. J. Zigall IIIe Congrès de chimie appliquée* (Vienne).

Je suis convaincu que les divergences disparaîtraient, si l'on ne mettait pas tant d'obstination à vouloir faire de la moindre trace dénoncée par certains indicateurs trop sensibles le critérium immédiat de la stabilité véritable du produit examiné. En réalité, l'expérience devrait être toujours poursuivie, en soumettant l'échantillon à un séchage prolongé dans des conditions normales et on devrait toujours s'assurer que c'est bien d'un commencement de décomposition qu'il s'agit et non pas d'une simple trace d'un produit inoffensif dans certains cas.

Je ne doute pas que l'application du test par pesées à 135°, faite par comparaison, en se basant sur les observations du Dr Will sur la régularité et la lenteur des décompositions des nitrocelluloses stables de divers types, celle du test Vieille à 110° et enfin du test Abel à 75 ou 80°, fait sur des lots chauffés à l'étuve pendant des temps variables, croissant depuis quelques heures à plusieurs jours, enfin la détermination du point d'explosion, qui élimine immédiatement un grand nombre de produits inacceptables, ne donnent tous les renseignements nécessaires sur les qualités de bonne fabrication et de stabilité des produits examinés ; et cela, d'autant mieux que ces divers procédés s'appliquent à des conditions de stabilité bien distinctes les unes des autres, mais également utiles à connaître pour se prononcer [1].

Nous opérons généralement sur 2 à 3 grammes de nitrocellulose ; il est préférable de se débarrasser de l'eau à une température assez basse (de 50 à 60°) ; lorsque le poids reste sensiblement constant, on transporte à l'étuve à 130° environ pendant une dizaine de minutes, si l'on n'a pas le temps de sécher dans ces conditions, il suffit de porter la température à 120-130 pendant une demi-heure pour pouvoir procéder à la première pesée. A cet effet, on transporte le cristallisoir rapidement recouvert dans un exsiccateur à SO^4H^2 ou P^2O^5 ; on fait le vide après avoir légèrement repoussé le disque rodé qui sert de couvercle. Pour peser dans la balance de Curie, on a soin de remettre le disque en place ; car l'humidité est absorbée avec une rapidité très grande. Il est bon de faire l'essai en triple ou tout au moins en double et de prendre des moyennes ; il y a quelquefois des différences assez notables dues sans doute à l'occlusion des gaz dans la matière poreuse ou encore à des causes accidentelles ; mais elles se nivellent dans le passage suivant à l'étuve : en somme, des produits homogènes donnent toujours une décomposition uniforme.

Il est évident qu'on ne doit soumettre à ce genre d'épreuves que des produits qu'on croit s'approcher de la stabilité ; sans quoi les explosions seraient fréquentes, surtout lorsqu'il s'agit de cotons à haut titre d'azote. Pour ces derniers, il est prudent de protéger le vase en verre par une boîte métallique ou plus simplement par un simple treillis de 2 millimètres de mailles. Dans le premier cas on étudie la marche de la décomposition en présence des gaz dégagés ; dans le second c'est à l'air libre que l'on opère. Les différences dans les deux cas sont d'abord insensibles ; ce n'est que lorsque la décomposition est franchement déclarée ou que l'on opère sur des produits mal stabilisés, que la permanence des produits de la décomposition la précipite au point de devenir explosive.

L'épreuve terminée on peut, si l'on veut, arroser le coton avec de l'eau distillée et ajoutant 1 ou 2 centimètres cubes de permanganate décinormal, doser AzO^3H par le nitron ou par tout autre procédé ; mais si l'essai a duré un temps suffisant, on a toutes les indications voulues sur la marche de la décomposition ; les valeurs trouvées soit par le nitrate de nitron, soit par titrage, soit aux nitromètres divers sont toujours très faibles.

Collodion a 11,8/11,9 pour Dynamites Gomme.

Ce coton est soumis à l'ébullition, avant pulpage, 2 fois pendant 12 heures, en milieu légèrement acide ; puis il est lavé 6 fois, pendant 3 heures chaque fois. Les lavages à l'ébullition sont toujours suivis de rinçages à froid. — L'essai se fait à 140°.

	Collodion type	Après pulpage	Pulpage plus fin et 3 lavages	4 lavages Stabilisation finale
1re pesée	4	7	5	5
2e »	4	5	4 1/2	4
3e »	4 1/2	6 1/2	5	5
4e »	5	7	6	5
5e »	5	7	6	5 1/2
6e »	5 1/2	9	7 1/2	6
7e »	6	10	7	6 1/2
8e »	6	10	7	6 1/2
9e »	6	12	8	7
10e »	7	12	9	8
11e »	7 1/2	12	9	8
12e »	7	12	10	8
13e »	9	12	10	10
14e »	10	12	11	9
15e »	10	12	10	11
16e »	11	12	12	13
17e »	13	12	14	13

(1) Il semble que la variation de conductibilité d'une eau distillée contenant en suspension une quantité déterminée de nitrocellulose pulpée, et chauffée à une température voisine de l'ébullition, puisse donner des indications intéressantes sur la stabilité. La conductibilité du liquide doit, en effet, varier en raison de la décomposition de la nitrocellulose : nous avons commencé à faire quelques recherches dans cette direction.

	Milligrammes par quarts d'heures			
	—	—	—	—
Essai manometrique d'Obermüller	5	6 1/2	6	6
	6	8	7	5 1/2
	6	9 1/2	8	6 1/2
	7	10	8	7 1/2
	9	11	9	9
Test Abel 80°	33 minutes	10 minutes	17 minutes	21 minutes
Test Vieille (1) 110	23 heures	8 heures	12 heures	19 heures
Vapeurs à 135° légères.	45 minutes	18 minutes	29 minutes	45 minutes

Collodion a 12,35 pour poudre de guerre

Le coton a été soumis 3 fois à l'ébullition en milieu légèrement acide pendant 12 heures chaque fois ; puis 6 fois pendant 3 heures. On a fait des lavages à froid après chaqee série de lavages à chaud.

Le coton type obtenu au Laboratoire avec les mêmes acides a été traité comme le coton poudre.

La température adoptée pour cet essai est de 140°. Les chiffres se rapportent à la perte moyenne par G.

	Coton type	Pulpage et 1 lavage	Pulpage fin + 3 Lavage	4 nouveaux lavages	Addition de $HgCl^2$ 1/10000
1re pesée	5	10	8	7	9
2e »	4	9	7	6	7
3e »	4	8	7	6	6
4e »	6	10	5	7	8
5e »	5	12	9	7	7
6e »	7	14	8	8	9
7e »	7	17	10	8	8
8e »	7	17	12	9	9
9e »	9	17	12	9	10
10e »	9	17	12	9	10
11e »	11	17	12	11	11
12e »	10	17	12	11	11
13e »	11	17	12	12	13
14e »	13	17	12	15	14
	millimètre de Hg.				
Essai manometrique d'Obermüller à 140° on ramène de 1/4 d'heure en 1/4 d'heure la pression à cm. de Hg.	6	12	8	7	9
	6	18	9	7	8 1/2
	8	26	10 1/2	9	8 1/2
	9	29	11 1/2	10	11
	11	34	13	12	11
	11			12	13
	12			13 1/2	13
	13			15	14
Test Abel à 80	31 minutes	4 minutes	8 minutes	18 minutes	plus d'une heure
Test Vieille à 110	22 heures	7 heures	11 heures	17 heures	15 heures 1/2
Vapeurs à 135 légères.	48 minutes	19 minutes	26 minutes	39 minutes	33 minutes

L'action du bichlorure même en petite quantité est plutôt nuisible ; elle voile le test Abel ; mais c'est à peu là tout son avantage.

Fulmicoton a 13,2/13,3 d'azote

Ce coton a été soumis à l'ébullition avant pulpage 3 fois pendant 12 heures, en milieu légèrement acide, puis 8 fois pendant 3 heures. Les lavages à chaup sont toujours suivis de lavages à grande eau froide.

Le coton qui sert à la comparaison a été obtenu au laboratoire avec des mélanges identiques ; il a été finement pulpé et lavé plus de 20 fois à l'ébullition, puis à l'alcool et à l'eau distillée.

La température adoptée pour l'essai de ce genre de coton est de 135°. Les chiffres se rapportent à la perte par gramme de 2 en 2 heures ; ce sont des milligrammes.

	Coton type	Après pulpage grossier	Nouveau pulpage suivi de 6 lavages	6 nouveaux lavages	Pulpage très fin 10 lavages à l'ébullition	Lavé avec une solution 1/10000 de bichlorure
1re pesée	6	15	10	10	7	9
2e »	6 1/2	22	9	8	8	8
3e »	7	explosion !	13	11	8	9
4e »	9	»	15	14	10	9
5e »	9	»	19	14	12	13
6e »	12	»	26	17	14	13
7e »	14	»	26	23	16	17
8e »	19	»	26	29	19	18
9e »	24	»	26	29	23	25
10e »	28	»	26	29	25	27
11e »	33	»	26	29	31	32
12e »	19	»	26	29	31	32

(1) Afin de diminuer la durée du Test Vieille nous employons à cet effet un papier de tournesol très sensible.

Essai manométrique d'Obermüller à 140°	millimètres de mercure					
Nous ramenons à chaque 1/4 d'heure la dépression à la même valeur 2 cm. de Hg.	16 19 21 25 29	28 34 52 52 52	25 28 31 35 35	23 25 28 31 31	15 18 21 25 30	18 19 20 24 29
Test Abel à 80° . .	17 minutes	2 minutes	4 minutes 1/2	8 minutes	10 minutes	Plus d'une heure
Test Vieille à 110° .	14 heures	3 heures	7 heures	8 heures	13 heures	12 heures
Vapeurs à 135° légères	35 minutes	14 minutes	20 minutes	24 minutes	32 minutes	27 minutes

Nouvelle composition inflammable

Par **M. Gans.**

(*Chemische Industrie*, XXVIII, 546.)

Le corps principal de cette composition se compose d'un mélange de cuprosulfopolythionate de baryum, dont la préparation fait l'objet du D. R. P. 157424, et de chlorate de potassium. Par suite des propriétés fortement réductrices du sulfocupropolythionate de baryum, ce mélange ne doit pas faire explosion par le choc ou par le frottement, mais simplement déflagrer. La colle et les matières de remplissage contenues dans la masse viennent encore réduire le pouvoir explosif et l'amener à une combustibilité modérée. Par cela, les dangers d'accidents, tels que ceux qui peuvent se produire dans la fabrication des compositions combustibles non vénéneuses à base de phosphore amorphe ou de sesquisulfure de phosphore, sont complètement écartées.

Le sulfocupropolythionate de baryum forme, à l'état sec, une masse amorphe, dure, qui ne se laisse pulvériser que très difficilement. La firme qui exploite le brevet mélange, par suite, le produit avec les matières de remplissage, ce qui donne un produit facile à broyer et poreux, on peut alors le travailler à l'eau. Pour lui donner un ton rouge, on incorpore au sel du rouge brillant.

Pour préparer la pâte et la travailler, la teneur en cuivre de la masse inflammable oblige à éliminer les récipients de fer, sous peine de provoquer la destruction de la composition. On n'utilise donc que des objets de cuivre ou de tôle émaillée, des meules de grès et des tables de cuivre ou plaquées de cuivre. Les meules sont établies comme les meules de fer à la différence près de la matière de la meule. Afin d'éviter la précipitation des parties les plus lourdes au fond du bassin, le plateau tournant inférieur possède une certaine conicité. La surface du matériel broyeur est de grande dimension pour donner un meilleur mélange.

La pâte se prépare de la manière suivante : On fait gonfler de la colle pendant un ou deux jours dans l'eau, ensuite on la fait fondre dans l'eau, puis on incorpore à la solution de colle du chlorate de potasse. Le sel, humidifié avec de l'eau, est ensuite ajouté par petites portions et l'on ajoute ensuite du sulfure d'antimoine. Le tout est alors bien mêlé. La masse abandonnée au repos pendant plusieurs heures est soumise le lendemain au deux broyages : le premier donnant une pulvérisation grossière et le second une pulvérisation fine. La pâte est alors travaillée comme d'habitude ; elle possède l'avantage de ne point déposer et de se conserver bien mélangée. Il faut avoir soin de la préserver d'échauffement.

Après le broyage, les meules sont lavées en marche. Avant l'enlevage, on prend la précaution d'humidifier les portions trop sèches pour éviter toute inflammation. Un essai préalable a montré que l'inflammation d'une portion incomplètement sèche ne peut se transmettre au reste de la masse.

Le séchage des bois imprégnés de pâte se fait vite et tout seul, mais il est nécessaire de les vernir, car le frottement des bois non vernis peut facilement provoquer l'inflammation. Ce vernissage s'effectue avec un vernis de gomme laque alcoolique ou même un vernis aqueux à base de colle, additionnée de chlorure de potassium. Les bois enduits de vernis sont extrêmement peu sensibles au frottement, mais quant à savoir si les cadres peuvent se vider à la machine on ne peut se prononcer sur ce point, car les expériences faites dans cette voie n'ont pas été poussées assez loin. Au sujet de la sécurité que peut offrir cette composition on a rempli un châssis d'une forte quantité de composition, puis on y a mis le feu. La combustion s'est propagée lentement sans que l'on ait observé d'explosions. La combustion d'un cadre rempli n'est naturellement pas à comparer avec celle des allumettes au phosphore blanc ; elle correspond plutôt à ce que l'on observe avec les allumettes suédoises.

On peut déduire de ce qui précède que cette composition peut être rangée à côté de celle des allumettes suédoises au point de vue du danger qu'elle peut offrir et du travail qu'elle doit subir. Les fabricants trouvent que l'inflammation un peu difficile est un défaut en comparaison de celle des allumettes suédoises, mais que les allumettes de Schwiening sont pourtant encore plus difficiles à allumer. On a reconnu généralement le bel aspect, la facilité d'obtention et la facilité de travail de la composition, on a objecté en revanche la nécessité du vernissage comme un surcroît de dépense et un retard apporté dans la préparation des bois.

Au sujet du prix de revient on peut faire remarquer que les 100 kilogrammes reviennent à 95 marks (environ 118 fr. 65). La préparation des bois est la même que pour les allumettes au phosphore amorphe ou au sesquisulfure de phosphore, de telle sorte que l'on pourrait lancer un produit capable de faire une concurrence aux produits existants. Il faut remarquer, à ce sujet, que la masse peut être employée avec les bois paraffinés et souffrés aussi bien qu'avec les tiges en sapin ou en pin.

VARIA

Absorption d'acide gallique par les colloïdes organiques.

Par **MM. W. P. Dreaper** et **A. Wilson**.

(*Journal of the society of chemical Industry*, vol. XXV, p. 515.)

Dans un mémoire antérieur [1], nous avons indiqué les réactions générales qui se manifestent lorsque l'acide gallique est absorbé par certains colloïdes organiques. Nous allons maintenant décrire en détails les résultats obtenus, résultats qui semblent jeter un jour nouveau sur la teinture et le tannage.

Tout d'abord, on a déterminé la quantité d'acide gallique absorbé pour former une gélatine à l'acide tannique.

Une solution de colle, préparée d'après la méthode décrite par Parker et Pagire [2] a été prise comme exemple typique d'un colloïde organique non coagulable par la chaleur seule. Pour doser cet acide, nous avons suivi la méthode au sulfate de cuivre décrite par l'un de nous [3], la précipitation ayant été opérée en présence de carbonate de calcium ; les acides tannique et gallique ont été séparés par la méthode au plomb.

L'addition d'acide gallique à une solution de colle n'a aucun effet bien visible, même après un repos de plusieurs heures. L'acide tannique provoque immédiatement une précipitation, en présence ou en absence d'acide gallique. L'acide tannique dont il a été fait usage dans ces essais était le plus pur qu'il ait été possible d'obtenir ; il contenait une petite quantité d'acide gallique dont il a été tenu compte. Les deux acides (25 grammes d'acide tannique par litre — 12,5 grammes d'acide gallique par litre) ont été mélangés dans les proportions voulues et le mélange a été porté à 90 centimètres cubes, 30 centimètres cubes de colle ont été ajoutés ensuite.

Après repos de 10 minutes, le colloïde précipité à été recueilli sur un filtre et l'acide gallique a été dosé dans 60 centimètres cubes de liquide filtré, au moyen d'une solution de sulfate de cuivre, à 15 grammes par litre. Dans une première série d'essais, les quantités suivantes ont été prélevées.

30 centimètres cubes d'acide gallique + 30 cubes de colle + solution d'acide tannique et eau pour porter le volume à 120 centimètres cubes. Le tableau ci-dessous montre les quantités d'acide gallique précipité par des quantités croissantes d'acide tannique.

Essai numéros	Solution d'acide tannique prélevée (c. c.)	Acide gallique précipité comme $CuSO^4$ (c. c.)	Acide gallique précipité comme tel %
1	2	3,2	7,7
2	5	4,8	11,6
3	7,5	17,2	42,0
4	10	21,2	53,3
5	15	30,2	71,9
6	20	33,2	83,0
7	30	39,5	96,2

Dans la seconde série d'essais, l'acide gallique a été ajouté après précipitation de l'acide tannique par la colle. Il s'agissait de déterminer, si possible, la manière dont l'acide gallique a été déplacé de la solution. La solution d'acide tannique a été portée à 60 centimètres cubes au moyen d'ean et additionnée des solutions de colle et d'acide gallique.

Après repos de 10 minutes, le mélange a été filtré, et l'acide gallique a été dosé dans le liquide filtré comme plus haut. Il a été constaté que l'addition d'acide gallique modifiait entièrement la nature du colloïde précipité tandis que le coagulum ou précipité du « tanin-colle » était à l'état de division si grande que le liquide avait un aspect laiteux. L'addition de l'acide gallique à ce liquide laiteux faisait que le solide se prenait en flocons, la solution surnageante devenant clair et limpide.

Essai numéros	Solution d'acide tannique prélevée (c. c.)	Acide gallique absorbé comme $CuSO^4$ (c. c.)	Acide gallique absorbé comme tel %
1	2	7,2	17,3
2	5	12,4	30,6
3	7,5	21,0	56,4
4	10	24,8	60,0
5	15	34,2	80,0
6	30	40,1	97,3

(1) *Proc. Chem. Soc.*, XXII, 70 ; *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1905**, 233.
(2) *Journ. Soc. Ch. Ind*, **1904**, 649.

Ces chiffres montrent que l'acide gallique est absorbé par le colloïde précipité plutôt que précipité par lui pendant sa propre précipitation, ou du moins, ils montrent qu'un phénomène se manifeste aussi rapidement que l'autre, et cela au même degré.

Il a ensuite paru utile de déterminer l'influence d'une troisième substance, de nature acide, sur le pouvoir absorbant que le tanin-colloïde exerce sur l'acide gallique. Dans ce but, une série de dosages a été faite en présence de quantités variables d'acide acétique normal.

Voici les résultats obtenus :

Essai numéros	Acide acétique prélevé (c. c.)	Acide gallique absorbé	
		comme $CuSO^4$ (c. c.)	comme tel %
1	5	13,2	32
2	10	8,8	20
3	20	7,2	17,3
4	30	5,1	12,2
5	50	0,1	2,0

Dans une autre série d'essais, l'acide acétique a été remplacé par l'acide chlorhydrique normal et voici les résultats obtenus :

Essai numéros	Acide chlorhydrique prélevé (c. c.)	Acide gallique absorbé	
		comme $CuSO^4$ (c. c.)	comme tel (c. c.) [3–4 : comme tel %]
1	10	17,2	42,7
2	15	9,6	23,3
3	20	4,8	11,5
4	25	1,2	2,9

On voit que la présence d'un acide fort exerce une influence considérable sur la réaction, 25 centimètres cubes d'un acide normal suffisant pour empêcher l'absorption de l'acide gallique. Pour voir si quelque acide a été absorbé par le tanin-colle, la quantité d'acide chlorhydrique en présence dans 60 centimètres cubes de liqueur filtrée a été dosée au moyen de soude normale. Le résultat obtenu a prouvé que l'acide chlorhydrique n'a point été absorbé.

Il n'y a donc aucune preuve que l'acide fort remplace l'acide faible dans le coagulum. En évaluant l'acide chlorhydrique dans le liquide filtré, il a été constaté qu'un précipité se produisait au moment de la neutralisation, précipité qui se dissolvait par l'addition d'un excès de soude caustique, ce qui indique que la réaction est réversible. L'essai a été répété en absence d'acide gallique et la même réaction a été observée. Il n'est pas clair si la combinaison tanin-colle est légèrement soluble dans un excès d'acide ou d'alcali et insoluble dans une solution neutre, ou bien si le tanin-colle est dédoublé en présence d'un excès d'un de ces réactifs. L'influence perturbatrice d'une troisième substance, de nature saline, a été alors étudiée.

Le premier sel choisi a été le chlorure d'ammonium.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Essai numéros	Solution normale de AzH^4Cl prélevée (c. c.)	Acide gallique absorbé	
		comme $CuSO^4$ (c. c.)	comme tel %
1	2	22,2	53,3
2	5	22,5	53,8
3	7,5	23,0	55,0
4	10	24,8	60,0
5	20	28,8	77,3
6	30	32,3	87,0
7	50	40,0	97,0

Dans une autre série d'essais, le chlorure d'ammonium a été remplacé par le chlorure de sodium et voici les résultats obtenus :

Essai numéros	Solution de NaCl prélevée (c. c.)	Acide gallique absorbé	
		comme $CuSO^4$ (c. c.)	comme tel %
1	2	25,2	61,1
2	5	26,8	65,0
3	10	33,8	82,0
4	20	37,4	90,7
5	30	37,9	91,7
6	50	38,6	93,2

Ces chiffres montrent que l'influence d'un sel sur la réaction est diamétralement opposée à celle qu'exerce un acide, c'est-à-dire que la quantité d'acide gallique absorbé croît avec l'augmentation du sel ajouté.

Pour déterminer le pouvoir absorbant de colloïdes solides en absence d'acide tannique, un certain nombre d'essais a été fait avec de la gélatine en feuilles minces.

Essai 1. — 30 centimètres cubes d'acide gallique et 1,8 gr. de gélatine ont été additionnés de 90 centimètres cubes d'eau. Le mélange a été abandonné au repos pendant 2 heures et demie et filtré ensuite. Le résultat a montré une absorption de 7 % d'acide gallique en solution,

Essai 2. — Mêmes proportions, mais repos de 24 heures. Ici, il n'y a pas, pour ainsi dire, d'absorption, mais une grande partie de gélatine a passé dans la solution.

Essai 3. — 50 centimètres cubes de chlorure d'ammonium normal ont été ajoutés, dans le but d'empêcher la gélatine de se dissoudre.

Les quantités prélevées ont été de : 1,8 gr. de gélatine, 40 centimètres cubes d'eau, 50 centimètres cubes de solution de chlorure d'ammonium et 30 centimètres cubes de solution d'acide gallique. Après un repos de deux heures, la solution a été examinée et une absorption de 21,4 % d'acide gallique que remfermait primitivement cette solution a été constatée.

Essai 4. — Ici, la solution de chlorure d'ammonium a été remplacée par l'alcool. Quantités prélevées : 30 centimètres cubes d'acide gallique, 30 centimètres cubes d'alcool, 60 centimètres cubes d'eau et 1,8 gr. de gélatine. Repos de deux heures ; absorption de 5,8 %.

Essai. 5 — 1,8 gr. de gélatine, 30 centimètres cubes d'acide gallique, 3 centimètres cubes d'acide tannique et assez d'eau pour avoir 120 centimètres cubes. Repos de deux heures ; absorption de 10,2 %.

On voit que ces résultats se rapprochent de ceux qu'on obtient lorsqu'on précipite un colloïde soluble (colléine) par l'acide tannique.

La présence d'un sel augmente distinctement l'absorption, tandis que l'addition d'alcool la diminue. La présence d'une petite quantité d'acide tannique semble également augmenter l'absorption, mais, dans ce cas, la proportion un peu plus forte pourrait être due au fait que l'acide tannique empêche la dissolution d'une quantité correspondante de gélatine.

Pour voir si la gélatine partage ces propriétés absorbantes avec d'autres colloïdes encore, des essais ont été faits avec de l'albumine, et, dans ce but, il a été fait usage d'une solution renfermant 60 grammes d'albumine d'œuf la plus pure par litre.

L'albumine se comporte comme la colle, en ce sens qu'elle précipite de suite l'acide tannique, tandis qu'un mélange d'albumine et d'acide gallique reste clair, après un repos de plusieurs heures.

A. — Un mélange d'acide tannique et d'acide gallique a été traité par l'albumine ; le précipité a été filtré et l'acide gallique a été dosé dans 60 centimètres cubes de liqueur filtrée. Le mode opératoire a été exactement calqué sur celui adopté pour la colle. Il a été prélevé 30 centimètres cubes d'acide gallique et le volume a été porté à 90 centimètres cubes après addition d'acide tannique, 30 centimètres cubes de solution d'albumine ont été ajoutés ensuite.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Essai numéros	Acide tannique prélevé (c. c.)	Acide gallique précipité		Essai numéros	Acide tannique prélevé (c. c.)	Acide gallique précipité	
		comme $CuSO^4$ (c. c.)	comme tel %			comme $CuSO^4$ (c. c)	comme tel %
1	2	29,2	70,0	3	10	31,2	75,7
2	5	31,2	75,7	4	20	36,4 Présence d'acide tannique libre	88,3

Il est donc clair que la combinaison tanin-albumine absorbe l'acide gallique au même titre que la combinaison tanin-colle et, dès lors, il n'y a aucun avantage à remplacer, comme précipitant, la gélatine et la colle par l'albumine, pour déterminer la valeur des tanins, dont l'acide gallique est un des constituants.

B. — Dans ces essais, il a été fait abstraction de l'acide tannique, la précipitation de l'albumine ayant été opérée par la chaleur.

Essai 1. — 30 centimètres cubes d'acide gallique, 30 centimètres cubes d'albumine et 60 centimètres cubes d'eau.

Le mélange a été chauffé à 93°, traité par du sulfate de baryum, pour faciliter la séparation, ensuite filtré. Acide gallique absorbé — 68 %.

Essai 2. — Mêmes proportions que pour l'essai 1, mais la solution a été chauffée à 100°. Acide gallique absorbé — 90 %.

Ces résultats montrent que la présence d'acide tannique n'est pas nécessaire pour l'absorption de l'acide gallique, la condition essentielle étant un contact avec un colloïde insoluble.

L'influence de sels sur le pouvoir absorbant de l'albumine est la même que celle qui a été constatée pour la gélatine. L'influence du chlorure d'ammonium ressort clairement de l'exemple suivant. Un mélange de 30 centimètres cubes d'acide gallique, de 10 centimètres cubes d'acide tannique et de

50 centimètres de chlorure d'ammonium décinormal a été traité par 30 centimètres cubes d'albumine et filtré.

L'analyse du filtrat a montré que l'acide gallique a été totalement absorbé.

Pour étudier l'effet produit par la précipitation de l'albumine par l'alcool en présence d'acide gallique, une série d'essais a été faite et les quantités prélevées étaient les suivantes : 30 centimètres cubes d'acide gallique, 30 centimètres cubes d'albumine et des proportions variables d'alcool ; la solution a été portée à 150 centimètres cubes au moyen d'eau.

Trois essais ont été faits avec respectivement 30, 60 et 90 centimètres cubes d'alcool. Dans chaque cas, l'acide gallique total restait en solution. Le fait qu'il n'y a aucune absorption en présence d'alcool est intéressant à noter.

Dans une cinquième série d'essais, on a étudié la précipitation de l'albumine par l'alcool et l'acide tannique.

Les quantités prélevées ont été les mêmes que dans la série précédente. L'acide tannique, l'alcool et de l'eau ont été mélangés et ce n'est qu'alors que l'albumine a été ajoutée.

Voici les résultats obtenus :

Essai numéros	Alcool centimètres cubes	Acide tannique absorbé °/0	Essai numéros	Alcool centimètres cubes	Acide tannique absorbé °/0
1	40	16	3	50	60
2	70	29	4	0	99

La quantité d'acide tannique précipité décroît avec l'augmentation de l'albumine ajoutée. L'alcool exerce une action spécifique, il réduit l'absorption des acides tannique et gallique par l'albumine précipitée.

L'effet produit par la présence d'acide gallique sur la précipitation de la combinaison tanin-albumine a été étudié ensuite.

Une solution composée de 15 centimètres cubes d'albumine et de 40 centimètres cubes d'eau a été additionnée de 15 centimètres cubes d'acide tannique Cette solution devint trouble, sans cependant montrer un véritable précipité, mais une nouvelle addition de 10 centimètres cubes d'acide gallique eut pour effet une séparation presque complète de la combinaison albumineuse. Ce fait est assez intéressant au point de vue du tannage du cuir, car il montre l'action probable de l'acide tannique en présence d'acide gallique. Il est même possible qu'avec l'acide tannique de pureté absolue, il n'y aurait aucune précipitation avec des substances telle que l'albumine. Mais un acide de cette pureté n'a jamais été préparé, ce qui fait qu'il a été impossible d'aborder ce problème.

Il est intéressant de noter également qu'en réduisant la quantité d'eau en présence, les résultats suivants ont été obtenus.

1° 15 centimètres cubes d'albumine, 40 centimètres cubes d'eau, 15 centimètres cubes d'acide tannique (voir plus haut).
cubes dans chaque cas.

2° 15 centimètres cubes d'albumine, 20 centimètres cubes d'eau 15 centimètres cubes d'acide tannique.

Plus de précipité qu'en 1 ; l'addition de 1 centimètre d'acide gallique l'augmente considérablement.

3° 15 centimètres cubes d'albumine, 10 centimètres cubes d'eau et 15 centimètres cubes d'acide tannique.

Coagulation plus abondante qu'en 2 et l'addition d'acide gallique l'augmente encore.

4° 15 centimètres cubes d'albumine et 15 centimètres cubes d'acide tannique.

Abondant précipité que l'addition d'acide gallique n'augmente pas sensiblement.

Les chiffres suivants montrent la quantité d'acide tannique absorbé par un coagulum de tanin-albumine précipité.

Il a été prélevé 1,2 gr. d'albumine et le volume total de la solution a été porté à 120 centimètres cubes dans chaque cas.

Essai numéros	Acide tannique prélevé (gr.)	Acide tannique absorbé (gr.)	Essai numéros	Acide tannique prélevé (gr.)	Acide tannique absorbé (gr.)
1	0,375	0,375	5	1,750	0,000
2	6,500	0,150	6	2,500	1,270
3	0,750	0,190	7	3,500	1,450
4	1,250	0,600			

La quantité d'acide tannique dans l'essai 1 était juste suffisante pour précipiter l'albumine en présence. Ces chiffres prouvent que l'acide tannique est absorbé par le coagulum, et rien n'indique ici une action chimique.

En présence de ces résultats, il a paru important d'examiner l'action exercée par différents réactifs (sels, acides, alcool, etc.) sur le pouvoir absorbant de la soie sur les acides tannique et gallique. Pour le moment, on se contentera d'indiquer les résultats obtenus avec l'alcool, comme réactif.

30 centimètres cubes d'acide tannique ont été employés sur des quantités variables d'alcool et la solution a été portée à 120 centimètres cubes. Dans chaque cas, 1,8 gr. de soie a été mis en contact avec la solution pendant 2 heures et demie et le liquide a été analysé, au point de vue de la teneur en acide tannique.

Essai numéros	Alcool employé centimètres cubes	Acide tannique absorbé %	Essai numéros	Alcool employé centimètres cubes	Acide tannique absorbé %
1	0	11	3	90	1,2
2	70	4,6			

Il est intéressant de noter qu'avec ce colloïde (fibroïne) on obtient pratiquement les mêmes résul- qu'avec la gélatine et l'albumine.

Nous avons aussi trouvé que la présence d'alcool empêche l'absorption des acides tannique et gallique par la poudre de peau (cuir).

Deux exemples pour le montrer.

Essai 1. — 1,8 gr. de poudre de peau, 90 centimètres cubes d'eau, 30 centimètres cubes d'acide tannique. Repos de 2 heures, filtration. Acide tannique absorbé — 72 %.

Essai 2. — 1,8 gr. de poudre de peau, 90 centimètres cubes d'alcool, 30 centimètres cubes d'acide tannique. Repos de 2 heures, filtration. Acide tannique absorbé — 10 %.

Les conclusions que les différents essais faits permettent de tirer sont les suivants.

1° Le coagulum de tanin-gélatine absorbe facilement l'adide gallique.

2° Le déplacement de l'acide gallique est indépendant du pouvoir précipitant du coagulum de tanin.

3° Le degré d'absorption de l'acide gallique est fortement influencé par la présence d'autres substances.

a) Les solutions salines tendent à augmenter l'absorption ;

b) Les solutions acides réduisent la proportion d'acide gallique absorbé ;

c) L'alcool en quantité suffisante empêche l'absorption et de l'acide tanniqne et de l'acide gallique.

4° Il y a absorption avec la gélatine solide, mais à un degré réduit.

L'addition de solutions salines et celle d'alcool ont le même effet que dans le cas de gélatine (colléine) dissoute.

5° Au point de vue de la précipitation des tannins, l'albumine se comporte comme la gélatine.

6° L'albumine précipitée par la chaleur absorbe l'acide gallique aussi facilement que l'albumine précipitée dans ses solutions aqueuses par l'acide tannique.

La présence d'alcool modifie promptement la réaction.

7° Les acides et les sels exercent une influence sur le degré d'absorption de la gélatine. La présence d'acide gallique influe sur la précipitation des coagulum acide tannique-albumine.

8° La soie pure (fibroïne) semble avoir les propriétés des autres colloïdes, au point de vue de sa manière de se comporter vis-à-vis les acides tannique et gallique.

9° La poudre de peau se comporte comme les autres colloïdes, à ce même point de vue.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 février. — M. le ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes adresse une ampliation du Décret par lequel le président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. le prince Roland Bonaparte pour occuper la place d'académicien libre, laissée vacante par le décès de M. Raphaël Bischoffsheim.

— Préparation des éthers acylcampholiques et sur un nouveau mode de formation de l'acide phényloxyhomocamphorique. Note de MM. A. Haller et Charles Weimann.

Les éthers cyanocampholiques se prêtent, comme tous les nitriles, à l'action des organomagnésiens, pour donner naissance d'abord à des composés imidés, qui se transforment ensuite par hydrolyse en dérivés cétoniques, quand on traite la masse par de l'acide sulfurique étendu

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2CAz\\CO^2R\end{matrix}\right. + Mg\left\langle\begin{matrix}R'\\I\end{matrix}\right. = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2.C\left\langle\begin{matrix}AzMgI\\R'\end{matrix}\right.\\CO^2R\end{matrix}\right.$$

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2 - C\left\langle\begin{matrix}AzMgI\\R'\end{matrix}\right.\\CO^2R\end{matrix}\right. + 2H^2O = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2COR'\\CO^2R\end{matrix}\right. + Mg\left\langle\begin{matrix}OH\\I\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Dans les conditions où l'on a opéré, le composé organomagnésien ne s'est fixé que sur la fonction nitrile et a respecté le complexe — CO^2R, même lorsqu'on a ajouté en excès l'éther cyanocampholique.

On a fait réagir les iodures de méthyl et d'éthylmagnésium ainsi que le bromure de phénylmagnésium, sur les cyanocampholates de méthyle ou d'éthyle en suivant le mode opératoire usité dans des synthèses de cette nature.

Les dérivés ainsi obtenus ont bien la composition et la fonction qui leur ont été assignées. Il est toutefois difficile d'obtenir par saponification les acides correspondants

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2COR\\COOH\end{matrix}\right.$$

le groupement CO^2R' de ces éthers acétoniques occupant, dans la molécule, la même position que celle qui est supposée au même complexe dans les éthers camphoriques acides β.

$$\begin{matrix}CH^2 & — & CH — CH^2COR\\ | & & |\\ | & CH^3 — & C — CH^3\\ | & & |\\ CH^2 & — & C — CO^2R'\\ & & |\\ & & CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH^2 & — & CH — CH^2CO^2R\\ | & & |\\ | & CH^3 — & C — CH^3\\ | & & |\\ CH^2 & — & C — CO^2R'\\ | & & \\ CH^3 & & \end{matrix}$$

Or, on sait que ces derniers éthers se prêtent difficilement à la saponification.

Quant à la fonction cétonique, elle est facilement mise en évidence par la préparation des semicarbazones.

Pour obtenir l'acide benzoylcampholique, il faut chauffer en tubes scellés pendant cinq jours les éthers de cet acide, éther méthylique par exemple, avec un excès d'acide chlorhydrique à la température de 120 à 125°. Cet acide, en solution méthylique, a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 69°,28'$, il fond à 163.

Réduit en suspension dans l'eau avec de l'amalgame de sodium à 3 %, cet acide donne l'acide phénoxyhomocampholique, identique à celui provenant du benzylidène camphre. Il fond à 200-202°. C'est un oxyacide ε en raison de son inaptitude à donner une lactone δ.

— Sur le mécanisme des transformations en milieu normal chez les Crustacés. Note de M. E.-L. Bouvier.

— L'Eléphant d'Afrique a-t-il une cavité pleurale ? Note de M. Alfred Giard.

— Synthèses diverses du diméthylisopropylcarbinol ($(H^3C)^2$. C(OH) — CH $(CH^3)^2$. Note de M. Henry.

Car l'action du chloroisobutyrate d'éthyle sur le méthylbromure de magnésium, on obtient le pentaméthyléthanol $(H^3C)^3$ — C — C(OH). $(CH^3)^2$ de Bütlerow. Il était à supposer que l'aldéhyde α-chloroisobutyrique correspondante fournirait dans les mêmes conditions l'alcool pinacolique de Friedel. Or, il se forme un isomère tertiaire, le diméthylisopropylcarbinol. L'étude de cette réaction conduit à admettre qu'il se forme comme produit intermédiaire de l'oxyde de triméthyléthylène d'après les équations suivantes :

$$\begin{matrix}H^3C\\H^3C\end{matrix}\!\!>\!CCl — \underset{\displaystyle OMgBr}{CH} — CH^3 \longrightarrow \begin{matrix}H^3C\\H^3C\end{matrix}\!\!>\!\underset{\diagdown O \diagup}{C — CH} — CH^3 \longrightarrow \begin{matrix}H^3C\\H^3C\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OMgBr}{C} — CH\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

d'où provient, en dernière analyse, par action de l'eau le diméthylisopropylcarbinol. Du reste, l'expérience directe montre que l'oxyde de triméthyléthylène (ébull. 75°) fournit, avec le méthylbromure de magnésium très aisément, dans les conditions ordinaires, du diméthylisopropylcarbinol.

La monochlorhydrine amylénique, produit résultant de l'addition d'acide chlorhydrique à l'oxyde de triméthylène, fournit aussi avec le méthylbromure de magnésium du diméthylisopropylcarbinol.

De tous ces faits, et par analogie, on peut admettre que le pentaméthyléthanol se forme, dans l'action du méthylbromure de magnésium sur le chloroisobutyrate d'éthyle, aux dépens de l'oxyde de tétraméthylène qui prend naissance dans la réaction.

Commissions des prix pour 1907.

Mathématiques : *Prix Francœur, Bordin, Vaillant.* — MM. Jordan, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Maurice Lévy, Darboux, Boussinesq.

Mécanique : *Prix Montyon, Poncelet.* — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Léauté, Sebert, Vieille, Schlœsing, Haton de la Goupillière, Poincaré.

Navigation : *Prix extraordinaire de la Marine, Plumey.* — MM. Maurice Lévy, Bouquet de la Guye, Grandidier, Boussinesq, Deprez, Léauté, Bassot, Guyon, Sebert, Hatt, Bertin, Vieille.

Astronomie : *Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, G. de Pontecoulant.* — MM. Jansen, Lœwy, Wolf, Radau, Van Tieghem, Perrier, de Lapparent.

Physique : *Prix Hébert, Hughes, Gaston Planté, Lacaze, Kastner, Boursault.* — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Vieille, Amagat, Gernez, Berthelot, Maurice Lévy, Poincaré.

— Observations du soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, le quatrième trimestre de 1906. Note de M. J. Guillaume.

— Sur le problème de Dirichlet. Note de M. H. Lebesgue.

— Sur la non-applicabilité de deux continus à n et $n+p$ dimensions. Note de M. René Baire.

— Sur les spectres cannelés des réseaux parallèles. Note de M. Georges Meslin.

— Sur un état singulier de la matière observé sur un sel chromique dissous. Note de M. Albert Colson.

La molécule verte de sulfate chromique obtenue en chauffant le sulfate violet au-dessus de 90° présente deux états dissous dans les mêmes conditions de température et de milieu ; un état initial condensé de forme $(Cr^2(SO^4)^3)^2$ et un état normal $Cr^2(SO^4)^3$ provenant de la dissociation lente du précédent. Cette propriété semble commune à tous les sulfates verts préparés à froid, de sorte que les sels verts chromiques normaux, dissous à froid, paraissent avoir deux états dissous dans les mêmes conditions de température et de milieu.

— Sur l'alcoylation des cyanures métalliques. Note de M. H. Guillemard.

En général, tous les cyanures soumis à l'alcoylation donnent, à basse température, des carbylamines, à température plus élevée un mélange de nitrile et de carbylamine et, à partir d'une température plus élevée, uniquement des nitriles. La raison de ces réactions doit résider dans ce fait que la carbylamine qui prend naissance à basse température, s'isomérise à une température plus élevée pour prendre la constitution plus stable des nitriles ordinaires.

— Hydrogénation catalytique des éthers-sels non saturés. Note de M. G. Darzens.

La méthode de MM. Sabatier et Senderens permet d'hydrogéner les éthers-sels non saturés. C'est ainsi que l'auteur a obtenu, avec les éthers acryliques, les éthers saturés correspondants et, avec l'undécyle carbonate d'éthyle, l'acide undécylique normal. On peut appliquer la méthode aux composés aromatiques.

— Transformation des alcools primaires saturés en acides monobasiques correspondants. Note de M. H. Fournier.

En employant le permanganate de potassium dans des conditions bien déterminées, on peut transformer un alcool primaire saturé en acide monobasique correspondant. Ainsi, avec l'alcool isobutylique, on prend 100 grammes du dit alcool, 60 grammes de potasse, 600 grammes d'eau (répartis en plusieurs ballons). On ajoute peu à peu 280 grammes de permanganate de potassium dissous dans 9 litres d'eau, c'est-à-dire la quantité de ce corps susceptible de céder 2 atomes d'oxygène par molécule d'alcool. L'opération s'effectue à 10° en évitant toute élévation de température.

— Sur la présence d'aldéhydes dans les fromages et sur leur rôle dans la formation de l'amertume. Note de MM. A. Trillat et Sauton.

Les fromages qui présentent une amertume exagérée, contiennent des résines aldéhydiques à la présence desquelles est due cette amertume.

— Sur des courants alternatifs de périodes variées correspondant à des sons musicaux et dont les périodes présentent les mêmes rapports que les sons ; effets physiologiques de ces courants alternatifs musicaux rythmés. Note de M. Maurice Dupont.

— Remarques à l'occasion de la communication de M. Maurice Dupont par M. d'Arsonval.

— Phénomènes d'adaptation biologique par anticipation rythmique. Note de M. Piéron.

— Sur l'anesthésie par l'éther ; parallèle avec l'anesthésie chloroformique. Note de M. Maurice Nicloux.

— Lymphosarcome du chien. Note de M. A. Borrel.

— Découverte de l'Aquitanien marin dans la partie moyenne de la vallée du Rhône. Note de M. L. Joleaud.

— Mesures géothermiques effectuées dans le bassin du Pas-de-Calais. Note de M. Félix Leprince Ringuet.

Séance du 18 février. — M. Becquerel, président, annonce à l'Académie la mort de M. Marcel Bertrand, membre de la section de minéralogie. M. Marcel Bertrand s'était beaucoup occupé de l'orogénie et avait été le grand promoteur de la théorie des nappes de recouvrement dans les plissements des montagnes.

— Recherches sur la combinaison entre le carbone et l'azote élémentaire. Note de M. BERTHELOT.

— Sur quelques réactions catalytiques effectuées sous l'influence du charbon de bois (Communication préliminaire). Note de M. Georges LEMOINE.

De l'alcool éthylique anhydre passant sur de la braise chauffée à 350° environ est décomposé par cette dernière en donnant de l'aldéhyde éthylique et de l'hydrogène. La braise hâte la décomposition de l'eau oxygénée et d'un mélange d'acide oxalique et d'acide iodique.

— M. LAVERAN fait hommage à l'Académie de son *Traité du Paludisme*. MM. Darboux, Poincaré, Berthelot, Lannelongue, Cailletet et Alfred Picard sont nommés pour dresser une liste des candidats à la place d'Académicien libre laissée vacante par le décès de M. Brouardel.

COMMISSION DES PRIX POUR 1907.

CHIMIE : *Prix Jecker, Cahours, Montyon (Arts insalubres)*. — MM. Troost, Gautier, Moissan (?), Ditte, Lemoine, Haller, Berthelot, Schlœsing, Carnot.

MINÉRALOGIE ET GÉOLOGIE : *Grand prix des sciences physiques, prix Delesse*. — MM. Gaudry, Michel Lévy, De Lapparent, Lacroix, Barrois, Moissan (?) Perrier, Zeiller.

BOTANIQUE : *Prix Desmazières, Montagne, de Coincy, Thore, de la Font-Mélicocq*. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller, Perrier, Châtin, Giard.

ZOOLOGIE. — *Prix Savigny*. — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier, Grandidier, Lannelongue, Roland Bonaparte.

MÉDECINE ET CHIRURGIE : *Prix Montyon, Barbier, Godard, du Baron Larrey, Bellion, Mège, Chaussier*. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre, Chauveau, Perrier, Roux, Giard, Labbé.

— L'ACADÉMIE ROYALE DEI LINCEI, par l'organe de son président, M. Blaserna, adresse à l'Académie l'expression de sa profonde sympathie à l'occasion de la mort de M. Marcel Bertrand.

— M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DES BEAUX-ARTS ET DES CULTES transmet à l'Académie des renseignements relatifs à un rapport du Conseil général de la République française à Anvers, sur un nouveau projet d'expédition antarctique belge.

Le Comité qui s'est formé sous le haut patronage de Sa Majesté le Roi d'Italie, Victor Emmanuel III, pour célébrer la mémoire d'Aldrovandi, invite l'Académie à prendre part à la célébration du troisième centenaire de la mort de l'illustre naturaliste.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants : 1° *Invasion des Acridiens vulgo sauterelles en Algérie*, par Kunckel d'Herculaïs, tome I ; 2° *Genera Insectorum*, par P. Wystman, 53e fascicule.

— *Au sujet du spectrohéliographe*. Note de M. G. MILLOCHAU.

— La théorie des gaz et les amas globulaires. Note de M. H. V. ZEIPEL.

— Appareil simple reproduisant toutes les particularités de l'expérience de Foucault sur la rotation de la terre. Note de M. G. BLUM.

Sur les fonctions quasi entières et quasi méromorphes. Note de M. Edmond MAILLET.

— Sur la croissance des intégrales des équations différentielles du premier ordre. Note de M. Pierre BOUTROUX.

— Construction du rayon de courbure des courbes enveloppes dans le mouvement le plus général d'un corps solide.

— Sur la variation des tensions de vapeur en fonction de la température et sa détermination des constantes ébullioscopiques. Note de MM. Georges BAUME et D. E. TSAKALOTOS.

La chaleur latente de vaporisation L est donnée par l'expression (1) :

$$L = \frac{RT^2}{JMp}\frac{dp}{dT} \quad (1) \qquad \text{et} \qquad L = \frac{0{,}02\,T^2}{E} \quad (2).$$

En égalant ces deux valeurs on tire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{0{,}01\,Mp}{E} \quad (3).$$

1° Cette dernière relation permet d'étudier *les variations de la tension de vapeur avec la température* $\frac{dp}{dT}$ au voisinage de l'ébullition sous la pression p.

2° Elle permet de calculer *l'élévation E du point d'ébullition des liquides ;*

3° La même équation montre que *l'élévation moléculaire du point d'ébullition n'est pas constante, elle croît proportionnellement à la pression* $\frac{dp}{dT}$ restant sensiblement constante pour de petites variations de p ;

4° Enfin elle montre que *deux corps ayant même valeur du rapport* $\frac{E}{M}$ *ont même tension de vapeur*.

— Sur quelques combinaisons moléculaires des halogénures métalliques avec les composés organiques. Note de M. V. THOMAS.

L'iode, ainsi que l'a signalé M. Bodroux, attaque facilement certains métaux en présence de liquides tels que l'eau, l'alcool et l'éther anhydre. Cette action catalytique du liquide n'est pas générale, c'est-à-dire qu'elle n'a pas lieu avec tous les liquides ; tels sont : la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. D'autre part, certains tels que les cétones grasses (les acétones aromatiques neréagissent pas), les nitriles réagissent avec facilité. L'aldéhyde benzoïque a une action assez énergique sur un mélange iode et aluminium.

Si on emploie le magnésium, l'action est parfois violente ; il en est de même de l'aluminium, les réactions paraissent dues à la formation d'une combinaison du solvant et de l'iodure.

— Note concernant la recherche de l'or par voie humide dans les sables aurifères. Note de M. Albert Fournier.

Ayant remarqué que des sables aurifères très ferrugineux contenaient du manganèse et que, par suite de la présence de ce métal à l'état de bioxyde, l'attaque avec l'acide chlorhydrique dissolvait l'or, l'auteur eut l'idée d'additionner les sables auromanganésifères d'une certaine quantité de bioxyde de manganèse ; dans ces conditions, il se produit une quantité de chlore suffisante pour dissoudre l'or. La solution est évaporée au bain-marie en consistance pâteuse à chaud, on la reprend par l'alcool à 90° qui dissout les chlorures solubles dans l'alcool, puis il traite par l'acide chlorhydrique pendant un temps suffisamment long. Les sulfures précipités sont dissous après lavage à l'eau bouillante chlorhydrique dans l'acide azotique. On lave, reprend par l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique. On évapore à sec, reprend deux fois par HCl, puis par l'eau et on isole les métaux précieux par le procédé commun.

— Sur les pouvoirs réducteur et catalytique du carbone amorphe vis-à-vis des alcools. Note de M. J.-B. Senderens.

Des vapeurs d'alcool, passant sur du charbon animal bien lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée et chauffée vers 350-400°, ont donné un abondant dégagement gazeux contenant de l'aldéhyde formique. La réaction peut s'exprimer de la façon suivante :

$$CH^3CH^2OH = C^2H^4 + H^2O$$
$$CH^3CH^2OH = CH^4 + CHOH$$

L'aldéhyde formique en se décomposant donne de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. L'alcool propylique donne aussi de l'aldéhyde formique, de l'éthane et du propylène.

Avec du sable siliceux, l'action catalytique est plus intense encore, il en est de même avec la pierre ponce, le phosphate bicalcique et la magnésie. Le phosphore rouge amorphe est un catalyseur remarquable vis-à-vis des alcools, leur enlevant entre 200°-240° une molécule d'eau et fournissant ainsi une méthode générale de préparation *des carbures éthyléniques purs.*

— Sur la migration des principes solubles dans le végétal. Note de M. G. André.

— Transformation de l'acide formique et des formiates dans l'organisme et élimination de l'acide formique et des formiates. Note de M. Fleig.

Les tissus transforment un peu moins de 36 °/₀ des formiates injectés dans le sang et un peu moins de 44 °/₀ des mêmes sels introduits par le tube digestif. Les extraits de foie, de muqueuse intestinale, de rate, de rein, de poumon, de muscles oxydent les formiates en présence de l'eau oxygénée. Des macérations fraîches de foie, d'intestin, de rein mélangées à du sang et traitées par un courant d'air ou d'oxygène sans eau oxygénée, ont produit l'oxydation des formiates. Quand on administre des formiates par voie stomacale, ces sels sont oxydés par les microbes intestinaux.

— Sur le caractère brusque de l'activation du suc pancréatique par les sels de calcium. Note de M. Delezenne.

L'addition du chlorure de calcium ajouté dans la proportion de 0,15 c. d'une solution 2 N*m*, par centimètre cube de suc, ne produit son effet qu'après 4 et 5 heures de contact, et cet effet a lieu brusquement et la digestion de la gélatine en solution à 10 °/₀ additionnée de son volume de mélange de pancréatine et de chlorure de calcium, a lieu en quelques minutes, le maximum d'action se produit après 4 h. 38 de contact à une température de 40° C. Il est à remarquer que la nature physique de la paroi, avec laquelle les liquides sont en contact, joue un rôle dans l'activation du suc pancréatique.

— Un Diptère vivipare de la famille des muscides à larves tantôt parasites, tantôt végétariennes. Note de M. Künckel d'Herculais.

— Histolyse sous phagocytose, des muscles vibrateurs du vol, chez les reines des Fourmis. Note de M. Charles Janet.

— Sur la fructification des champignons pathogènes à l'intérieur même des tissus chez l'homme. Note de MM. Charles Nicolle et Pinoy.

— Différences fondamentales dans le mécanisme et l'évolution des augmentations de résistance à l'infection suivant les procédés utilisés. Note de MM. Charrin et Lévy-Frankel.

— Recherches sur la transplantation des ganglions nerveux. Note de MM. G. Marinesco et M. Goldstein.

— Etudes sur le mécanisme de la destruction des cellules nerveuses dans la vieillesse et dans les états pathologiques. Note de M. M. Manouelian.

— Des divers modes de l'activité volcanique dans la chaîne des Puys. Note de M. Glangeaud.

— Fonds sous-marins entre Madagascar, la Réunion et l'île Maurice Note de M. Thoulet.

— M. Francis Laur adresse une note : « Sur la relation des baisses barométriques avec les coups de grisou.

Séance du 25 février. — M. Becquerel annonce la mort de M. Moissan (Voir le n° de mars 1907 du *Moniteur Scientifique*). Dans sa notice biographique, M. Becquerel décrit ainsi les recherches de M. Moissan sur le fluor : « Au cours de ces recherches son laboratoire est supprimé (il s'agit ici d'un

laboratoire particulier qu'il dirigeait), mais un asile s'ouvre pour lui près de nos confrères, MM. Debray et Troost ; il multiplie alors les tentatives pour saisir le corps insaisissable qui a échappé à ses devanciers, à ses maîtres ; il en fait méthodiquement le siège ; chaque essai infructueux le rapproche du but, jusqu'au jour où il électrolyse *à basse température de l'acide fluorhydrique* ACCIDENTELLEMENT IMPUR ; un gaz se dégage au pôle positif, c'est du *fluor* ». On ne saurait être plus ironique, et dire que c'est M. Friedel, qui, étonné du résultat obtenu suivant M. Moissan avec de l'*acide pur*, par suite non conducteur, constata la présence de fluorure de potassium dans l'acide soumis à l'électrolyse et lui fit rectifier la rédaction de sa note à l'Académie des sciences. C'était donc le fluorure de potassium qui était décomposé et le procédé revenait à décomposer électrolytiquement un fluorure, ce que Frémy avait déjà fait avant M. Moissan, sans parler de la méthode antérieure des fluoplombates qui, par la simple action de la chaleur, donnaient du fluor pur.

COMMISSION DES PRIX POUR 1907.

PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon (Physiologie expérimentale), Philipeaux, Lallemand, Pourat.* — MM. Chauveau, Bouchard, d'Arsonval, Roux, Giard, Laveran, Dastre.

Prix Montyon (Statistique). — MM. de Freycinet, Haton de la Goupillère, Laussedat, Carnot, Rouché, Alfred Picard, le prince Roland Bonaparte.

Prix Binoux (Histoire des Sciences). — MM. Berthelot, Darboux, Bouquet de la Grye, Grandidier, Poincaré, Guyon, de Lapparent.

Médailles Arago, Lavoisier, Berthelot. — MM. Chauveau, Becquerel, Darboux. Berthelot.

Prix Trémont, Gegner, Lannelongue. — MM. Chauveau, Becquerel, Darboux, Berthelot, Maurice Lévy, Boinet.

Prix Wilde. — MM. Berthelot, Lœwy, Maurice Lévy, Darboux, Troost, Mascart, de Lapparent.

Prix Saintour. — MM. Berthelot, Jordan, Gaudry, Darboux, Troost, Mascart, Poincaré.

Le *Comité organisateur* annonce la tenue, à Rome, du 6 au 11 avril 1908, du quatrième Congrès international de Mathématiques.

Le septième Congrès international de zoologie invite l'Académie à se faire représenter par une délégation, à la réunion qui aura lieu à Boston Massachusetts U. S. A., du 19 au 23 août 1907.

— Sur certaines surfaces algébriques liées aux fonctions abéliennes du genre trois. Note de M. L. RÉMY.

— Remarques sur les ondes de choc. Application à l'onde explosive. Note de M. JOUGUET.

— Sur quelques propriétés de l'onde explosive. Note de M. CRUSSARD.

— Influence de la température sur l'absorption dans les cristaux. Phénomènes magnéto-optiques à la température de l'air liquide Note de M. Jean BECQUEREL.

A la température de l'air liquide, les propriétés optiques des cristaux se rapprochent des propriétés des vapeurs transparentes possédant un spectre de raies. Il en résulte que la période du mouvement propre des électrons n'est pas influencée par la température dans les corps solides, mais que l'amortissement, c'est-à-dire la résistance qu'éprouvent les corpuscules en vibration, résistance qui paraît due à l'influence mutuelle des *molécules*, augmente et diminue en même temps que la température. Les changements de période des électrons positifs et négatifs sous l'action du champ magnétique sont indépendants de la température.

— Théorie de la formation du verre d'aventurine au cuivre. Note de M. V. AUGER.

Il résulte de cette note que l'aventurine en fusion contient du silicate cuivreux ; celui-ci se scinde par refroidissement en cuivre métallique cristallisé et en silicate cuivrique qui communique à la masse une couleur verdâtre par son union avec la nuance jaune du silicate ferrique. Dans l'aventurine transparente brusquement refroidie, le cuivre reste dissous sous forme de silicate cuivreux qui ne se scinde que par réchauffement en métal et silicate cuivrique.

— Sur le lactyllactate d'éthyle. Note de MM. E. JUNFLEISCH et M. GODCHOT.

Les produits de l'action de la chaleur sur le lactate d'éthyle sont, en principe, analogues à ceux obtenus en chauffant l'acide lactique lui-même, mais le mécanisme des transformations est différent.

Si on chauffe du lactate d'éthyle à 250° en tube scellé pendant 7 à 8 heures, on obtient de l'alcool, du lactate d'éthyle, du lactyllactate d'éthyle et du dilactide ($d + l$).

$$CH^3 - CHOH - CO^2 . C^2H^5 + OH - CH + (CH^3) - CO^2 - C^2H^5 =$$

$$= CH^3 - CHOH - CO^2\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{CH}} - CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH$$

$$\begin{array}{l} CH^3 - CHOH - CO^2 - CO^2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad C^2H^5 - CO^2 - CH - CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 - CH - CO^2 \\ \qquad\quad | \qquad\;\; | \\ CO^2 - CH - CH^3 \end{array} + C^2H^5OH$$

Dans ces réactions il se produit un état d'équilibre entre les divers produits formés par le lactyllactate d'éthyle et l'alcool d'une part, et le dilactide et l'alcool d'autre part.

— Les poids atomiques, fonction du rang qu'ils occupent dans la série de leur valeur croissante. Note de M. Adolphe MINET.

Si pour figurer le lieu géométrique des poids atomiques, celui de l'hydrogène étant pris pour unité, on porte sur l'axe des x la suite des nombres entiers de 1 à 79 représentant les rangs occupés par les éléments dans la série croissante de leurs poids atomiques, on obtient deux courbes : la première est une droite comprenant les poids atomiques des éléments du rang 2. Hélium, au rang 20, calcium inclusivement et qui se traduit par l'expression $y = 1{,}985\,x$; la seconde β est de forme parabolique et

répond à la formule $y = x\ 1{,}23$; c'est le lieu géométrique des poids atomiques de 1 hydrogène, et des éléments du rang 20 calcium, au rang 79 uranium. Ces deux courbes se coupent donc au point qui donne le poids atomique du calcium P_a.

$$P_a = 39{.}78 \qquad y_\alpha = 39{,}70 \qquad y_\beta = 39{,}84.$$

L'auteur tire de ces données cette conclusion. Etant donnée la forme de la progression des poids atomiques, on ne saurait admettre que ceux-ci sont les multiples d'un élément, l'hydrogène, par exemple, ou même d'un élément inconnu à poids atomique plus faible, cette conclusion n'eût-elle pas été apportée déjà par leur détermination directe. La courbe n'infirme pas toutefois les conceptions de la science sur l'unité de la matière.

— Sur les points de fusion et d'ébullition des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Note de M. Gustave Hinrichs.

L'auteur rappelle à propos d'une communication de M. Tsakalotos, qu'il a publié, en 1891, des formules générales pour les points de fusion et d'ébullition des paraffines. Les points de fusion des composés aromatiques ont été aussi déterminés ; on y remarque des courbes en zigzag comme M. Tsakalotos en a trouvé pour les points de fusion des hydrocarbures homologues de méthane.

— Coagulation du latex du caoutchouc et propriétés élastiques du caoutchouc pur. Note de M. Victor Henri.

Il résulte de cette note : 1° Que la coagulation du latex par les électrolytes est déterminée par les ions positifs de ces électrolytes ; 2° Que la structure du coagulum varie avec la nature et la concentration des corps employés pour la coagulation. Un coagulum faible produit la formation d'un précipité pulvérulent ou floconneux, un coagulant énergique produit, au contraire, la formation d'un caillot élastique à structure réticulaire ; 3° Les propriétés élastiques du caoutchouc obtenu par la coagulation d'un même latex varient beaucoup, suivant l'agent coagulant employé.

— Sur la présence de l'alcool phényléthylique dans l'essence d'aiguilles de pin d'Alep d'Algérie. Note de M. Emilien Grimal.

L'alcool phényléthylique a été isolé par la méthode de Haller au moyen de l'anhydride phtalique. On n'avait jusqu'à présent signalé la présence de cet éther que dans les essences de néroli et de roses.

— Répartitions successives des composés terpéniques entre les divers organes d'une plante vivace. Note de MM. Eug. Charabot et G. Laloue.

— Le fluor dans les coquilles de mollusques. Note de M. P. Carles.

— Sur un genre nouveau de Pennatulidé. Note de M. Ch. Gravier.

— Giardia Alata (nov. sp.). Note de MM. J Kunstler et Ch. Gineste.

— Sur quelques conditions biologiques du lac Melah. Note de M. Bounhiol.

— De la nocivité des huîtres. Note de M. Baylac.

Contrairement à l'opinion des auteurs qui déclarent que la nocivité des huîtres est directement proportionnelle à leur récente extraction des parcs d'origine, il semble que, comme pour les poissons, leur fraîcheur et leur parfait état de conservation sont les conditions indispensables à leur complète innocuité.

— Les Eléphants ont-ils une cavité pleurale. Note de Mme Phisalix.

En réponse à la note de M. Giard, Mme Phisalix apporte des faits qui paraissent en contradiction avec ceux qui ont été signalés par le savant Prof. de la Sorbonne ? Qui a raison ?

— Nouvelles recherches sur la transplantation des ganglions nerveux (Transplantation chez la grenouille). Note de MM. G. Marinesco et J. Minea.

— Répartition des sécrétions microbiennes (dans une culture) entre le liquide de cette culture et les microbes (Toxines libres et toxines adhérentes. Corps extra-cellulaircs et corps intra-cellulaires). Note de MM. Charrin et Goupil.

— Sur un cas remarquable d'anévrisme de l'artère ophtalmique guéri par la gélatine. Note de MM. Lancereaux et Paulesco.

Séance du 4 mars. — Sur les chaleurs de combustion et de formation de quelques principes immédiats azotés jouant un rôle physiologique. Note de MM. Berthelot et Landrieu.

— Phosphorescence des sels d'uranyle dans l'air liquide. Note de M. H. Becquerel.

L'abaissement de la température, comme l'élévation de celle-ci ou comme la durée inégale de l'extinction observée avec le phosphoroscope, permet de mettre en évidence la différence d'origine de diverses bandes ou régions des spectres de phosphorescence, dans certains corps, phosphorescence qui paraît accompagner la formation ou la destruction de composés chimiques inégalement stables à diverses températures.

— Alcoolyse de l'huile de ricin. Note de M. A. Haller.

L'alcoolyse de l'huile de ricin a permis de reconnaître dans ce produit la présence de triricinoléine, avec de petites quantités de tristéarine et de tridihyroxystéarine. Les éthers ricinoléiques purs obtenus, soumis à l'action de la chaleur sous la pression normale, fournissent pour le ricinoléate de méthyle, par exemple, 62 °/₀ d'heptanal et 40 °/₀ d'éther undécylénique.

— L'épuration des eaux d'égout. Note de MM. A. Müntz et Lainé.

Les eaux d'égout s'épurent d'une façon remarquable si on les fait passer sur un lit de tourbe mélangée de craie en poudre pour en saturer l'acidité et d'un peu de terreau des jardiniers pour l'ensemencer d'organismes nitrifiants actifs, le tout étant disposé sur un lit de gravier.

— A quel moment et comment s'oblitèrent les cavités pleurales des Eléphants ? Note de M. Alfred Giard.

Réponse de M. Edmond Perrier à M. Giard. Toute cette discussion n'a pas éclairci la question de

l'existence ou de la non-existence de la cavité pleurale, et l'on ne sait si l'adhérence des feuillets pleuraux aux poumons est d'origine congénitale ou héréditaire ou si elle est le résultat de phénomènes pathologiques.

— M. DE LAPPARENT fait hommage à l'Académie de la *notice biographique* qu'il a consacrée à Alfred Potier.

COMMISSION DES PRIX POUR 1907 :

Prix Petit d'Ormoy (Sciences mathématiques pures et appliquées, MM. Jordan, Darboux, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert.

Prix Petit d'Ormoy (*Sciences naturelles*). MM. von Tieghem, Gaudry, Bornet, Guignard, Perrier, Delaye, Giard.

Prix Pierson-Perrin, MM. Berthelot, Mascart, Becquerel, Lippman, Violle, Amagat, Gernez.

Les autres commissions sont chargées de présenter des questions pour le Grand-Prix des Sciences mathématiques pour 1910, pour le Prix Bordin (1910) et le Prix Fourneyron (1910).

— *L'Académie Royale des Sciences de Suède* invite l'Académie à se faire représenter par un de ses membres aux fêtes par lesquelles on célébrera, le 25 mai 1907, le 200e anniversaire de la naissance de Linné.

— *L'American philosophical Society* adresse à l'Académie le premier volume de l'ouvrage intitulé : *The Record of the Celebration of the two hundreth Anniversary of the Birth of Benjamin Franklin.*

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° *L'Electricité considérée comme forme de l'énergie*, par le lieutenant-colonel E. Ariès.

2° *Essais de Jean Rey*, docteur en médecine, édition nouvelle avec commentaire, publiée par Maurice Petit.

3° *Conclusions des Sciences sociales*, par René Worms.

— Sur les formules d'addition des fonctions sphériques. Note de M. Niels NIELSEN.

— Sur la constitution de l'atome. Note de M. H. PELLAT.

Il résulte de cette note que si on ne veut pas renoncer à la belle théorie de l'atome, il faut au moins renoncer à l'une ou l'autre des idées que l'on avait le plus souvent admirées jusqu'ici : 1° l'exactitude de la loi de Coulomb ; 2° la forme sphérique des atomes.

— Sur la réfraction des corps. Note de M. Jules AMAR.

La réfraction d'un gaz composé est donnée par la formule $R = A\Sigma r$, A désignant la masse moléculaire totale et T la réfraction des éléments densée par leur atomicité. Or, quand une molécule change d'état physique, elle se condense c fois pour passer à l'état liquide et c'' pour passer à l'état solide, les réfractions ne dépendant que de la masse seront

$$R_g = A\Sigma\gamma \qquad R_l = cA\Sigma\gamma \qquad R_s = c'A\Sigma'\gamma.$$

Mais ces masses moléculaires sont proportionnelles aux densités pour les trois états et l'on pourra écrire

$$\frac{R_g}{R_l} = \frac{D_g}{D_e} \qquad \frac{R_e}{R_s} = \frac{D_e}{D_s} \qquad \frac{R_s}{R_g} = \frac{D_s}{D_g}.$$

Ainsi d'une façon générale, la densité d'un corps et sa réfraction sont fonction continue l'une de l'autre, soit pour SO^2 on a $D_g = 2{,}264$, $D_l = 1{,}45 \times 773$ (par rapport à l'air car $\frac{1\,000}{1{,}293} = 773$ environ) ; $R_g = 702$ (en unités décimales du sixième ordre ou $0{,}000702 \times 10^6$) ; $R_g = 344000$ et l'on trouve :

$$\frac{1{,}45 \times 773}{2\,264} = \frac{744\,000}{702} = 490.$$

Le nombre 490 est la constante e qui exprime la quantité de molécules gazeuses condensées en une molécule liquide.

— Nouveaux modes de formation et de préparation du tétrachlorure de titane. Note de MM. Em. VIGOUROUX et G. ARRIVAUT.

Ces nouveaux modes consistent soit dans l'attaque du ferrotitane par le chlore, soit dans l'action de ce dernier gaz sur le ferrotitane dont on a éliminé au préalable la majeure partie du fer.

— Synthèses d'anidines tertaires : phénylamido-éthane-oxyméthane-phénylimine-phénylamine. Note de M. Emm. POZZI-ESCOT.

Ces amidines tertiaires s'obtiennent facilement par l'action des amines sur les acides hydantoïques substitués. En faisant réagir la phénylamine sur l'acide phénylthiohydantoïque qui n'est autre chose que l'acide éthanoïque thiométane iminé phénylaminé

$$C_6H_5 - AzH - C\begin{cases} AzH \\ S - CH^2CO^2H \end{cases}$$

on obtient la phénylamidoéthaneoxyméthane, phénylimine-phénylamine qui cristallise en petit cristaux fusibles à 289°.

— Sur la constitution de l'hordénine. Note de M. LÉGER.

Dans l'hordénine il existe une chaine en $CH^2 - CH^2$ située en para relativement à l'hydroxyle phé-

nolique. Cela est démontré par la formation de paravinylanisol dans l'action de la soude sur l'iodométhylate d'hordénine.

— Méthode de synthèse des nitriles β-cétoniques non substitués. Note de MM. Ch. Moureu et I. Lazennec.

Cette méthode consiste à hydrolyser les produits de condensation des nitriles acétyléniques avec les amines.

— Sur une nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux. Note de M. Albert Buisson.

Cette méthode dont le principe a été indiqué par Gerresheim consiste à ajouter du carbonate de sodium à la solution d'un sel quelconque d'ammonium additionnée de chlorure mercurique dans la proportion de 5 molécules de chlorure mercurique pour 2 de sel ammoniacal. Avec le chlorure d'ammonium, la réaction se passe ainsi :

$$4\,AzH^4Cl + 10\,HgCl^2 + 10\,Na^2CO^3 = CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 20\,NaCl + 9\,CO^2 + 8\,H^2O$$

— Sur l'origine de la formation des aldéhydes dans les fromages. Note de MM. Trillat et Sauton.

La formation des aldéhydes dans les fromages est due à la présence du lactose qui fermente sous l'influence de levure du fromage.

— Sur la toxicité des principes définis du Tephrosia Vogelii (Légumineuses). Note de M. N. Hanriot.

— Sur les propriétés colloïdales de l'amidon. Note de M. E. Fouard.

L'amidon soluble obtenu par MM. Fernbach et Wolff, constitue un colloïdal organique d'une pureté exceptionnelle. Un amidon ayant été soumis à l'action d'un acide et lavé jusqu'à ce qu'il fût débarrassé de tout produit soluble. Toutefois, on ne peut complètement éliminer le phosphore, mais il semble que cet élément s'y trouve non à l'état organique mais à l'état de phosphate acide, car il donne deux acidités différentes avec le méthylorange et la phtaléine du phénol. Les pseudo solutions ne sont pas transparentes, et la coagulation de cet amidon colloïdal serait corrélative d'une fixation d'acide, et un excès d'acide libre serait une cause accélératrice ; effectivement, une addition d'acide chlorhydrique ou autre acide minéral accélère la coagulation qui est d'ailleurs toujours plus rapide à basse température. Réversiblement, la chaleur ou les alcalis, sur un amidon préalablement coagulé, reproduisent l'état pseudo soluble, de sorte que cet amidon colloïdal est le premier colloïde organique bien défini présentant le phénomène de réversibilité.

— Relations entre l'oxyhémoglobine et les gaz du sang. Note de MM. Piettre et Vila.

Influence de la nature physique des parois sur l'activation du suc pancréatique par les sels de calcium.

— Structure de la forme cubique du chlorate de soude douée du pouvoir rotatoire. Note de M. H. Copaux.

Les cristaux cubiques du chlorate de soude doivent leur pouvoir rotatoire aux macles particulaires d'une forme orthorhombique quasi cubique et peu biréfringente.

— Constitution à l'étude anatomique des Raphia de Madagascar. Note de M. P. Claverie.

— Poisson comestible du lac Mélah (La Calle, Algérie). Note de M. Bouhniol.

— Une forme nouvelle de l'évolution ancienne. Note de M. Janur.

— Sur l'existence chez les Sipunculides, de Schizogrégarines appartenant à la famille des Selenidüdœ. Note de MM. L. Brasil et J.-B. Fantham.

— Réclamation de priorité au sujet de la note de M. Maurice Dupont, par M. Charles Henry.

— Physiologie de l'hypophyse du cerveau. Note de M. Paulesco.

L'hypophyse est un organe indispensable à la vie, son absence étant rapidement mortelle. Des diverses parties qui la constituent, la plus importante, au point de vue fonctionnel, est la couche corticale du lobe épithélial.

— Sur l'absorption intestinale, la formation et l'utilisation des résines chez les Rotifères. Note de M. P. de Beauchamp.

— Rôle de l'intestin dans la fibrinogenèse. Note de MM. Doyon, Cl. Gautier et A. Morel.

L'intestin, contrairement à l'opinion de Mathews, Corin et Ansiaux n'intervient pas dans la fibrinogenèse.

— Les laves et les minéraux des volcans de la chaîne des Puys : Age et cause des éruptions. Note de M. Ph. Glangeaud.

— Sur les schistes et les quartzite graphitiques de Berric et sur leurs relations avec ceux du Morbihan de Sarzeau-Guérande et de Belle-Ile. Note de M. Pussenot.

— Sur les clues de Provence et sur les irrégularités des courbes d'équilibre des cours d'eau. Note de M. E. A. Martel.

— Sur la diminution de l'intensité du champ magnétique terrestre en fonction de l'altitude, dans le massif du Mont-Blanc. Note de M. A. Senouque.

— M. Georges Hyvert adresse un mémoire « Sur le rôle et la mesure des poussières dans les mines ».

— M. Bela Szilard adresse une note « Sur les composés colloïdaux des éléments radioactifs ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 9 janvier 1907

1. *Teinture et ionisation.* — M. Léo Vignon, par une série de mesures de la conductibilité électrique de solutions aqueuses plus ou moins diluées d'acide sulfurique ou de matières colorantes, à différentes températures, s'attache à démontrer l'influence de la dissociation électrolytique sur l'activité chimique des textiles d'origine animale (soie et laine).

L'ionisation des matières colorantes étant en général fortement accrue par la dilution et l'élévation de température, expliquerait l'épuisement de certains bains de teinture par ces textiles.

L'impression de cette note est demandée.

2. *Pli cacheté Arn. Foidart, N° 932, du 25 novembre 1896.* — Conformément au désir exprimé par l'auteur, le pli a été détruit.

3. *Blanchiment des tissus. Enlèvement des taches de graisses minérales. Mémoire au concours. Devise :* « Berlin ». — L'auteur propose d'enlever les taches à la main sur les tissus de laine, par un procédé qui n'offre aucune nouveauté et qui ne répond nullement à la donnée du prix N° 40. Nous extrayons de cette donnée le passage suivant, mis en italique : *Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question.*

Le secrétaire fait observer que l'énoncé du prix est incomplet. Ce prix vise l'enlèvement des taches sur les tissus de coton et non pas sur les tissus de laine.

Il y aura lieu de revoir la rédaction du prix N° 40 au moment de la revision du programme.

4. *Noir d'aniline au vanadium. Demande de prix.* — L'auteur est prié :

1° D'indiquer le numéro du prix du programme pour lequel il concourt ;

2° D'adresser à la Société industrielle une recette détaillée et compréhensible de sa couleur.

5. *Chaleur — son action sur du bois placé à l'intérieur d'une paroi calorifuge.* — M. E. Bœringer a constaté la carbonisation de pièces de bois qui formaient la carcasse d'une paroi calorifuge constituée extérieurement par des planches rainées doublées d'une nappe de 1 1/2 cent. de bourre de soie, et d'une enveloppe de laiton poli qui formait la surface intérieure de la hot-flue. C'est la surface intérieure du revêtement de bois dont on a constaté la carbonisation, et principalement au contact des clous en fer.

6. *Conférence sur la préparation et les propriétés des métaux alcalino-terreux.* — La conférence de M. Guntz aura lieu le 24 avril en séance générale.

7. *Oxyaldéhydes aromatiques. Mode de production.* — Pli cacheté N° 824, du 1[er] juillet 1895, déposé par M. Ph. Chuit. — Le rapporteur, M. Jules Demant, propose l'impression au Bulletin du pli cacheté suivi de son rapport. — Adopté.

8. *Hydrols et aldéhydes. Nouveau mode de formation. Action des diazoïques sur les dérivés amidés du di et triphénylméthane.* — Pli cacheté N° 908, du 7 août 1896, déposé par Léon Suais. Lecture est donnée du rapport de M. G. Freyss sur ce pli cacheté N° 908. Conformément à la proposition du rapporteur, l'impression au Bulletin du pli cacheté suivi du rapport est votée.

9. *Matières colorantes nouvelles dérivées du triphénylméthane.* — Pli cacheté N° 825, du 8 juillet 1895, déposé par M. Prud'homme. — M. Nœlting, qui s'est chargé de l'examen de ce pli, propose l'insertion au Bulletin de la note de M. Prud'homme ainsi que de son rapport. — Adopté.

Plis cachetés de M. Gassmann :

10. *Fébrifuge nouveau.* — Pli N° 758, du 4 décembre 1893.

11. *Induline. Formation de l'induline la plus simple.* — Pli N° 852, du 11 février 1896.

12. *Préparation de diazoïques stables.* — Pli N° 893, du 26 mai 1896.

Rapport de M. Nœlting.

« Messieurs,

« Vous avez soumis à mon examen les plis cachetés N[os] 758, 852 et 893. déposés par M. Gassmann.
« Ces documents renferment des observations intéressantes et inédites, mais en outre des développe-
« ments que, vu leur longueur, il me semble inutile de publier. J'ai fait des extraits de ces trois plis,
« dont je vous propose de demander l'impression au procès-verbal.

« *Mode de préparation d'un nouveau fébrifuge, la diacéthyldiphényléthylène-diamine*, par M. Ch. Gass-
« mann. — Pli cacheté N° 758, déposé le 4 décembre 1893. — Rapport de M. E. Nœlting.

« Dans ce pli, l'auteur décrit la préparation de la diacétyldiphényléthylène-diamine

$$\begin{array}{l} CH^2Az\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\COCH^3\end{array}\right. \\ \quad | \\ CH^2Az\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\COCH^3\end{array}\right. \end{array}$$

« d'une part, par acétylation de la base, d'autre part, par l'action du dibromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ sur
« la sodiumacétanilide.

$$Az\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\COCH^3\\Na\end{array}\right.$$

« Ce corps se présente en mamelons blancs, du point de fusion 153°,5. Ce serait un fébrifuge agis- « sant avec moins de violence que l'antifébrine (acétanilide) dont il se rapproche comme constitution.

« *Note sur la formation de l'induline la plus simple*, par M. Ch. Gassmann. — Pli cacheté N° 852, du « 11 février 1896. — Rapport de M. Nœlting.

« Le pli contient une exposition historique dont la publication ne présenterait plus aujourd'hui au- « cun intérêt. Il convient, à mon avis, d'en publier seulement l'extrait suivant :

« On obtient l'induline $C^{24}Az^{4}H^{18}$ presque pure en transposant à 50-55° un mélange de 140 kilo- « grammes de diazoamidobenzine, de 290 kilogrammes d'aniline et de 70 kilogrammes de chlorhy- « drate d'aniline. Après une dizaine d'heures, la transposition est terminée ; on va lentement à 130° « et on y reste pendant 6 heures. On sature ensuite l'acide à la soude et distille l'aniline ; il reste un « résidu cristallin de l'induline ci-dessus. »

« *Préparation de diazoïques stables.* Pli cacheté N° 853, déposé le 26 mai 1896, par M. Ch. Gassmann. « — Rapport de M. E. Nœlting.

« Les chlorozincates des diazonaphtylamines avaient été proposés dès le début de la fabrication des « couleurs azoïques sur tissus ; on les livrait au commerce sous forme de pâtes. M. Gassmann aug- « menta la stabilité de ces pâtes en les additionnant de sulfate de soude anhydre ou de kaolin. — « E. Nœlting. »

Séance du 6 *février* 1907.

1. *Rouge d'alizarine vapeur sur tissu non préparé.* — Les idées qui servent de point de départ à cette étude sont les suivantes :

1. Empêcher, dans la couleur, la combinaison des mordants avec l'acide sulforicinoléique qu'on est obligé d'y introduire pour obtenir l'avivage.

2. Préparation d'un acide sulforicinoléique possédant un état physique particulier qui le rend moins apte à sa combinaison avec les mordants.

La première question est résolue par l'emploi d'un mélange d'acide formique et d'acide lactique en remplacement de l'acide acétique généralement en usage.

La seconde en préparant un acide sulforicinoléique insoluble, très divisé, que l'auteur obtient en précipitant par l'acide acétique une solution d'un ricinoléate alcalin dans de l'eau d'adragante. On laisse séjourner pendant quelques jours. Des échantillons accompagnent ce travail dont l'examen est renvoyé à MM. Albert Scheurer et Cam. Favre

2. *Enlevages sur grenat d'α-naphtylamine.* Plis cachetés n°s 1597, du 27 janvier 1906, et 1644, du 30 juin 1906, de MM. Riterman et Felli. — M. Schmid donne lecture de son rapport, concluant à l'insertion au Bulletin de ces deux plis suivis de son rapport. — Adopté.

3. *Bitumes et Asphaltes. Traitement du produit de la distillation des pétroles bruts par le chlorure de soufre.* Pli cacheté n° 856, du 24 février 1896, déposé par M. G.-A. Le Roy. — M. Nœlting conclut à l'impression du pli de M. Le Roy suivi de son rapport. — Adopté.

4. *Couleurs vapeur imprimées simultanément avec les colorants sulfurés et l'indigo fixés à la soude caustique en présence d'hydrosulfite-formaldéhyde.* Pli cacheté n° 1584, du 16 décembre 1905. — M. Cam. Favre imprime à côté de couleurs à la soude caustique (colorants sulfurés et indigo) certains colorants qui résistent à une action alcaline faible, se fixent sur mordant d'alumine et peuvent être dissous dans l'aluminate de soude alcalin.

Le rouge d'alizarine est obtenu par un mélange d'alizarine, d'huile tournante et d'acide sulforicinique.

Traitement : Après un vaporisage de 2 minutes, passage en bisulfite ou en bichromate, de préférence dans le premier de ces deux réactifs ; lavage, séchage, vaporisage d'une heure pour fixer les couleurs à mordants et les rendre solides au savon. L'auteur fait observer que sa méthode permet la première impression simultanée d'un rouge d'alizarine et de couleurs au soufre. — L'examen de ce pli est remis à M. Cam. Schœn.

5. *Blanchiment du coton. Substitution d'un maltage à l'acidage.* Pli cacheté n° 1548, de M. G. (Victor) Hérosé.

Bien que ce procédé ne présente point une nouveauté indiscutable dans ses éléments, il offre cependant, dans son ensemble, un intérêt au nom duquel M. Alb. Scheurer propose au comité l'impression du pli suivi de son rapport.

6. *Noir d'aniline au vanadium.* — L'auteur concourt au prix n° 1 du programme (généralités, page 7). Recette nouvelle de noir d'aniline. — Renvoi à l'examen de M. F. Binder.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 18 *janvier* 1907.

Lecture est donnée par M. E. Blondel :

1° D'une lettre de M. Prévost, représentant, à Rouen, de la Badische Anilin Soda Fabrik, accompagnant l'envoi d'une brochure sur *Les couleurs d'indanthrène*.

2° D'un pli cacheté de H. Kœchlin, n° 476, sur l'obtention de matières colorantes par la réaction du chlorhydrate d'amido-azobenzol sur diverses amines ou phénols. Le Comité demande la publication de ce pli au Bulletin.

La parole est ensuite donnée à M. Hoffman pour l'exposé de son rapport sur l'ouvrage de M. Mercklen, *La Fabrication des Savons du commerce*. Le Comité s'est beaucoup intéressé à cette étude qui a donné lieu à échange de vues, particulièrement sur la séparation, par ordre de densités, des différentes qualités de savon qui se produit dans la fabrication dite par liquidation. La présentation, faite par M. Hoffman, de nombreux échantillons ont complété utilement la démonstration. L'impression au Bulletin est décidée.

Séance de la Commission, du 25 janvier 1907.

La Commission chargée, par le Comité de chimie, d'assister M. Piequet dans la mise au point de la traduction de l'ouvrage de Nœlting et Lehne sur le *Noir d'aniline*, a tenu deux séances, à la suite desquelles elle demande que l'on commence dès à présent la publication de l'ouvrage, dont les épreuves seront corrigées en commun par les membres de la Commission et l'auteur.

NÉCROLOGIE

Marcelin Berthelot

M. Marcelin Berthelot est mort le 18 mars dernier, comme il a vécu, accompagné de la réclame savante qu'il a soignée toute sa vie. Alors que les fondateurs de la chimie française ont disparu, les Gay-Lussac, les Thénard, les J.-B. Dumas, les Sainte-Claire-Deville, les Wurtz, presque ignorés du grand public, mais laissant des disciples qui continuaient l'œuvre des maîtres, M. Marcelin Berthelot s'est éteint sans laisser un seul élève, même à l'Institut. Il disparait après avoir vécu et prolongé sa longue existence pour lui seul et sa famille. Pendant trente-cinq ans, il a régenté la science officielle, par suite de ses relations politiques, et la chimie qui, à son aurore, était « une science française », est devenue une science allemande, grâce à sa campagne acharnée contre Wurtz et à ses attaques sournoises contre Pasteur. Cette partie d'une des grandes Industries nationales qui, sous l'impulsion des Chevreul, des J.-B. Dumas, des Boussingault, des Pelouze, avait été à son apogée, il y a un demi-siècle, agonise aujourd'hui et ne nourrit même plus les malheureux chimistes obligés de changer de métier. En Allemagne, à la mort d'Hofmann, en 1892, une pléiade d'illustres savants qui, sous son impulsion, s'étaient formés, ont créé une Industrie florissante qui menace celle de toutes les autres nations. Dans les discours officiels prononcés, on attribuait à M. Marcelin Berthelot une foule de découvertes qui appartiennent à d'autres inventeurs. Les historiques de la synthèse de l'alcool, de la fixation de l'azote, de la Thermochimie, que notre collaborateur Naudin a donnés, depuis 1902, ont suffisamment éclairé nos lecteurs. Il conviendra donc de continuer ces historiques, malgré la mort de M. Marcelin Berthelot, afin de restituer à chacun ce qui lui appartient. Dans notre prochain numéro nous publierons une lettre d'un des élèves les plus distingués de Wurtz ; l'ancien collaborateur toujours vaillant du *Moniteur Scientifique*, Alfred Naquet qui fit paraître en France le premier ouvrage classique de chimie basée sur la théorie atomique, et qui s'étonne avec raison que le Panthéon ait été si vite réservé à Berthelot alors que Dumas, Laurent, Gerhardt et Wurtz aussi dignes que lui attendent toujours cet honneur qui leur est bien dû.

Dr G. Q.

Mendeleïeff

Dimitri Ivanovitch Mendeleïeff naquit le 8 février (27 janvier ancien style) 1834 à Tobolsk. Il était un des derniers enfants d'une nombreuse famille. A l'âge de neuf ans il perdit son père, directeur d'un gymnase, et resta sous la seule direction de sa mère qui pensa qu'il valait mieux, pour l'avenir de ses enfants quitter la Sibérie. La famille vint alors à Moscou. La mère de Mendeleïeff se lança dans une entreprise industrielle pour subvenir aux besoins de sa famille. Mendeleïeff put suivre les cours de l'Institut pédagogique de Saint-Pétersbourg ; là il étudia sérieusement les mathématiques et les sciences physiques et naturelles. Une fois ses études terminées il partit pour le sud de la Russie comme professeur à Simferopol puis à Odessa. En 1856, il retourna à Saint-Pétersbourg, subit avec succès les épreuves pour être nommé privat docent à l'Université et soutient sa dissertation pour le grade de maître de chimie et physique. Son premier travail qui lui sert de sujet de thèse porte sur les volumes spécifiques, puis viennent d'autres publications sur l'analyse de l'orthite de Finlande, sur le pyroxème, sur l'isomorphisme.

Quelques années plus tard Mendeleïeff est envoyé en mission à l'étranger. Il hésite d'abord entre Paris et Heidelberg, puis se décide pour cette dernière ville où il fréquente Bunsen, Kirchhoff et Kopp.

Déjà son esprit est tourné vers la physico-chimie et les questions vers lesquelles son attention est attirée sont du domaine de cette science. Il cherche les relations entre les propriétés chimiques des corps et leurs constantes physiques ; dans son esprit les propriétés chimiques des corps sont fonction de leurs propriétés physiques.

En 1861 Mendeleïeff quitte Heidelberg pour revenir à Saint-Pétersbourg reprendre son poste de privat-docent. Deux ans après il est nommé professeur de chimie à l'Institut Technologique de Saint-Pé-

tersbourg. Il passe son doctorat en 1865 en prenant comme sujet de thèse : les combinaisons de l'alcool éthylique avec l'eau.

Son séjour à l'Institut technologique n'est que de courte durée ; il passe en 1866 à l'Université comme professeur de chimie minérale.

Le travail qui a contribué le plus à faire connaître Mendeleïeff, le système périodique des éléments, apparaît en 1869. Il est publié à la Société physico-chimique russe.

Le système périodique n'a pas rencontré en France l'accueil qu'il a reçu à l'étranger.

Les spéculations de cet ordre ne sont pas conformes à la tournure de l'esprit français, aussi faut-il peut-être voir la raison pour laquelle une idée du même ordre émise par Chancourtois, prédécesseur de Mendeleïeff ne rencontra qu'une attention distraite voisine de l'indifférence. Chancourtois avait proposé de distribuer les éléments sur une hélice, au lieu de les ranger en groupes ; sa tentative tomba dans l'oubli et ne fût rappelée que plus tard quand le système périodique commença à être connu des savants.

Nous ne reproduirons pas ici les considérations qui ont conduit Mendeleïeff à créer le système périodique, ce dernier ayant été exposé dans le *Moniteur* il y a fort longtemps. Le *Moniteur Scientifique* fût en effet le seul journal français qui fit connaître le système périodique (1879, p. 671).

Les travaux de Mendeleïeff ont surtout porté sur la chimie physique, comme nous le disions plus haut. Citons parmi ses publications les plus importantes :

1855. Sur les volumes spécifiques. — Analyse de l'orthite. — Sur le pyroxène. — Sur l'Isomorphisme.
1860. Sur la dilatation des liquides homologues. — Sur la cohésion moléculaire. — Sur les chaleurs latentes de vaporisation.
1861. Processus de la dissolution. — Traité de chimie organique (en russe).
1865. Sur les combinaisons de l'alcool avec l'eau.
1866. Sur l'alcool de fermentation. — Sur les nitriles.
1869. Le système périodiques des éléments.
1870. Les bases de la chimie.
1871. Sur la compressibilité des gaz.
1872-1875. Il invente et perfectionne divers appareils tels que : pompe à mercure, baromètre, thermomètre différentiel.
1877. Etudes sur l'industrie du naphte aux Etats-Unis.
1880. Nouveau procédé de distillation des produits complexes contenus dans le naphte.
1882. Recherches chimiques et physiques sur les produits contenus dans le naphte.
1887. Recherches sur les solutions aqueuses d'après leur poids spécifique.
1888. Le rôle dans le monde du charbon de terre du bassin de Donetz.

En 1890 il se démet de ses fonctions de professeur à l'université. Il est nommé membre du conseil des manufactures et prend alors une part active à ses travaux. Depuis 1893 il était président au service des poids et mesures.

Pendant ses dernières années Mendeleïeff continua à publier, mais ses travaux portèrent plus spécialement sur des questions intéressant ses nouvelles fonctions comme : sur le poids du litre d'air (1894) ; sur le poids spécifique de l'eau (1897), ou bien concernant la technologie. Il s'occupa également de questions philosophiques.

Mendeleïeff s'est éteint le 2 février 1907.

Bakuis Roozeboom

Hendrik Willem Bakuis Roozeboom, qui vient de mourir le 8 janvier 1907, était né le 24 octobre 1854 à Alkmaar. Il fit ses études à l'Université de Leyde. Il se dirigea vers la physico-chimie. Dès qu'il pût se livrer à des recherches personnelles. La loi des phases attira son attention lors de l'apparition du travail de Gibbs et l'on peut dire qu'elle servit de base à tous les travaux de Roozeboom.

Nicolas Alexandrowitch Mentschutkine

Le 4 février, quelques jours à peine donc après la mort de Mendeleïeff, un autre chimiste russe, Mentschutkine, était enlevé à l'affection des siens. Né à Saint Pétersbourg en 1842 il avait suivi les cours de l'Université et étudia la chimie avec Sokoloff, puis à Tübingen avec Strecker, avec Kolbe à Marbourg et avec Wurtz à Paris En 1868 il est nommé privat docent et publie son travail sur l'hydrogène de l'acide phosphoreux non remplaçable par des métaux. Il devient professeur à l'Université en 1878 et traite d'abord la chimie analytique. La mort de Boutleroff lui donne la possibilité de professer la chimie organique.

Mentschutkine s'est fait connaître par diverses publications et par des travaux de chimie organique. Rappelons ses recherches sur la formation des éthers, l'éthérification et l'action de la chaleur sur l'éthérification et la vitesse d'éthérification. la formation des amines et des sels d'alkylammonium, les coefficients d'affinité des alcaloïdes et des amines, l'influence des catalyseurs sur la formation des anilines, etc.

Mentschutkine était un savant à vues larges qui laisse des travaux estimés.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXI[e] — I[re] PARTIE

Livraison 785 **MAI** **Année 1907**

MARCELIN BERTHELOT

Par **M. Alfred Naquet.**

Le *Matin* du 25 mars dernier renfermait une étude de M. Poincaré sur la vie et les travaux de Berthelot, étude admirable par sa haute portée philosophique et par l'élégance de la forme, comme tout ce qui sort de sa plume. Je voudrais cependant, si on me le permet, présenter quelques observations à ce sujet.

Je suis, plus que quiconque, un admirateur de Berthelot. Il fut un expérimentateur habile, un savant de premier ordre, et un philosophe. Sa belle intelligence, au lieu de se concentrer exclusivement sur un point du domaine de la connaissance, s'étendait à tout ; et en cela supérieur à Pasteur, il était affranchi des préjugés et des dogmes. On voit que je lui rends justice.

Mais j'estime qu'exagérer les titres d'un homme, c'est diminuer ceux qu'il possède réellement, et ce que je reproche aux panégyristes de Berthelot — et si on me permet cette audace à M. Poincaré lui-même, — c'est justement de le diminuer en enflant hors de proportion les titres qu'il possède à la gloire et à la reconnaissance de la postérité.

M. Poincaré, comme d'ailleurs presque tous ceux qui ont écrit sur Berthelot ou parlé de lui avant ou après sa mort, attribue à ce grand chimiste la découverte de la synthèse des corps organiques. Selon eux, avant Berthelot, le monde de la chimie minérale et celui de la chimie organique auraient constitué deux mondes distincts. Ils affirment que si, jusqu'à lui, on avait réussi à transformer les produits organiques les uns dans les autres en descendant l'échelle de complexité, on n'était pas arrivé à remonter cette échelle ; et surtout qu'on n'était pas parvenu à produire, par des moyens chimiques, en partant des éléments, le plus mince des corps que nous offrent les organismes végétaux ou animaux. Ce serait à Berthelot qu'appartiendrait l'honneur exclusif d'avoir montré que ces deux mondes, jusque-là distincts, n'en faisaient qu'un seul. On ne le déclare pas, en effet, créateur de certaines synthèses, mais de LA SYNTHÈSE.

Il y a là une erreur manifeste.

Sans parler de la synthèse de l'urée réalisée par Wœhler vers 1828, synthèse trop peu importante pour diminuer en quoi que ce soit la gloire de quiconque, d'autres synthèses, et des synthèses totales avaient précédé l'œuvre de Berthelot.

Ainsi, en 1845, Kolbe, par l'action du chlore sur le sulfure de carbone, donna naissance au tétrachlorure de carbone CCl^4 ; et un an plus tard, en soumettant ce corps à la substitution inverse, Melsens le transformait en gaz des marais CH^4. Du coup, on avait le premier terme de la série homologue des hydrocarbures gras, et il ne restait plus qu'à savoir passer de la série homologue C^nH^{2n+2} aux séries C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, etc., et à savoir remonter ces différentes séries.

Kolbe ne s'en tint pas là. En dirigeant son perchlorure de carbone à travers un tube chauffé au rouge, il obtint le protochlorure C^2Cl^4, et, par l'action combinée, toujours au rouge, du chlore et de la vapeur d'eau sur ce protochlorure, l'acide trichloracétique que, par l'action de l'hydrogène naissant, Melsens transformait presqu'aussitôt en acide acétique.

Ainsi, dès 1846, les chimistes préparaient directement le gaz des marais, l'acide acétique et une série de corps sulfurés obtenus également par Kolbe : les acides trichlorométhylsulfureux, bichlorométhylsulfureux, chlorométhylsulfureux et méthylsulfureux.

Plus tard, en 1850, Frankland, en faisant agir le zinc sur l'éther méthyliodhydrique, prépara un corps qu'il crut être du méthyle libre et qu'il formula $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}$. Cet hydrocarbure était en réalité l'éthane C^2H^6 homologue du gaz des marais, ainsi que le démontra Schorlemmer en 1864 en y substituant un atome de chlore à un atome d'hydrogène, et en donnant ainsi naissance à l'éther chlorhydrique C^2H^5Cl, à l'aide duquel il put préparer l'alcool ordinaire.

La méthode de Frankland permit d'ailleurs de préparer tous les homologues du gaz des marais et les alcools correspondants, et par suite les aldéhydes, les acides et les amines qui en dérivent. En effet, en chauffant avec du zinc non plus l'iodure de méthyle mais l'iodure d'éthyle, Frankland obtenait l'hydrure de butyle C^4H^{10} et ses dérivés alcooliques, acides, ammoniacaux, etc.; et M. Wurtz, en faisant agir le zinc sur des mélanges d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle, d'iodure de méthyle et d'iodure de propyle, etc., obtenait l'hydrure de propyle, l'hydrure de butyle, l'hydrure d'amyle et ainsi de suite. La méthode pour remonter les séries était trouvée.

On peut dire que dès ce moment la synthèse des corps gras était faite. Mais il fallait encore passer de la série grasse à la série aromatique.

En outre, bien que la synthèse dans la série grasse fût réalisée en réalité, il y avait encore matière à discussion. Avant la transformation de l'éthane en alcool par Schorlemmer, il n'était pas encore sûrement établi que le méthane monochloré et ses homologues fussent identiques aux éthers chlorhydriques des alcools successifs.

Berthelot — et c'est ici que pour la première fois il intervient dans la synthèse — démontra en 1850 que le chlorure de méthyle et le méthane monochloré faisaient un seul et même corps. Il tirait ainsi la déduction finale de tous ces travaux. La synthèse de la série grasse ne lui appartenait pas ; mais il montrait que, comme cela était déjà établi pour celle du gaz des marais, les diverses synthèses qui la constituaient étaient des synthèses totales.

Plus tard encore, sa découverte de l'acétylène (1) constitua un très beau, très élégant travail ; et comme en dirigeant cet acétylène à travers un tube chauffé au rouge, il réussit à préparer la benzine, il construisit ainsi le pont entre la chimie des corps gras et celle des corps aromatiques.

Le passage des homologues inférieurs de la série aromatique aux homologues supérieurs, la synthèse des phénols, des alcools aromatiques, etc., ne sont pas de lui. C'est Kékulé qui prépare les phénols au moyen des hydrocarbures ; c'est Kolbe qui remonte la série en faisant agir l'anhydride carbonique et le sodium sur les phénols ; c'est Cannizzaro qui prépare les alcools aromatiques, ce sont Fittig et Tollens qui obtiennent la série des homologues de la benzine par la méthode à l'aide de laquelle Wurtz avait préparé ceux du gaz des marais, etc.

D'autre part, entre la glycérine, alcool triatomique dont Berthelot a contribué à fixer la vraie nature et les alcools monoatomiques, on devait conjecturer l'existence d'alcools diatomiques : les glycols. C'est Adolphe Wurtz qui les découvre, et à leur suite leurs produits de condensation, les alcools polyéthyléniques, par exemple.

Je viens de dire que Berthelot a *contribué à fixer*, et non *qu'il a fixé* la vraie nature de la glycérine. Si, en effet, ce sont ses travaux qui ont permis de démontrer le rôle d'alcool triatomique qui la caractérise, c'est à Adolphe Wurtz que revient l'honneur d'en avoir donné l'interprétation dans une note intitulée : « *Théorie des combinaisons glycériques* ». Berthelot, lui, comparait les diverses stéarines aux orthophosphates, aux pyrophosphates et aux métaphosphates, tandis que c'est aux orthophosphates tri, di ou monométalliques qu'il aurait dû les comparer. C'est aux travaux de Wurtz sur les glycols qu'il faut remonter pour arriver à une notion exacte de la polyatomicité des alcools.

Voici d'ailleurs comment s'exprimait Wurtz à cet égard (*Dictionnaire de Wurtz*. Discours préliminaire, p. LXIII, 1er mai 1868) :

« Le double rapprochement que M. Berthelot établit entre l'alcool et l'acide nitrique, la gly-
« cérine et l'acide phosphorique, n'est exact qu'à condition que l'acide comparé à la glycérine
« soit l'acide phosphorique tribasique. Pour se saturer cet acide prend 3 molécules d'une base
« telle que la potasse caustique, mais il peut n'en prendre que deux ou même une seule ; de là
« trois séries de phosphates à 1, 2 ou 3 équivalents de base qui correspondent aux trois séries
« de combinaisons glycériques à 1, 2 ou 3 équivalents d'acide. De même que ces trois séries de
« phosphates ne contiennent qu'un seul acide, l'acide phosphorique tribasique, de même les
« trois séries de combinaisons glycériques ne renferment qu'une seule base, la glycérine triato-
« mique. Il était donc inexact de comparer aux pyrophosphates les combinaisons glycériques à

(1) Il parait bien que Woelher avait obtenu l'acétylène par l'action de l'eau sur le carbure de calcium dès 1864, c'est-à-dire avant M. Berthelot. Mais comme la vraie découverte d'un corps n'appartient pas à celui qui l'a en mains le premier, mais à celui qui en détermine la nature, cette antériorité laisse entier le mérite de M. Berthelot dans cette belle synthèse.

« 2 équivalents d'acide et aux métaphosphates les combinaisons glycériques à un seul équivalent « d'acide. Ces trois acides présentent, qnant à leur capacité de saturation, des différences fon- « damentales. Si la glycérine triatomique, comme on dit aujourd'hui, ressemble à l'acide phos- « phorique tribasique, elle ne saurait être rapprochée, quant à sa capacité de combinaison, de « l'acide pyrophosphorique bibasique et de l'acide métaphosphorique monobasique. Comparer « la glycérine à la fois à un acide tribasique, à un acide bibasique et à un acide monobasique, « c'était lui attribuer à la fois le caractère d'un alcool triatomique, d'un alcool diatomique, d'un « alcool monoatomique. Il y a là une confusion dans les idées qui n'existait pas dans les faits, « car les expériences de M. Berthelot étaient exactes et marquent un progrès très important pour « la découverte des alcools polyatomiques ».

A partir de ce moment les synthèses se multiplient outre mesure. Il reste bien encore à préparer synthétiquement les composés dits actifs sur la lumière polarisée, et Pasteur déclare qu'on ne les préparera jamais. Mais Lebel, van't Hoff, Baeyer, grâce à l'ingénieuse théorie stéréochimique, les découvrent, et en complètent même la série naturelle. La synthèse de la chimie organique devenue la chimie du carbone est dès lors conquise ; et Fischer, à Berlin, est actuellement en voie de la parachever en nous acheminant vers la synthèse des substances protéiques.

Quelle est la part de Berthelot dans cette grande conquête scientifique ?

Il a découvert la vraie nature du méthane monochloré, découverte dont la portée fut générale ; et il a fait la synthèse de l'acétylène qui, par elle-même, a été une synthèse et non la synthèse, mais qui a pris une portée plus grande par la production artificielle de la benzine, à laquelle elle a conduit. Je ne parle pas de la synthèse de l'alcool par le gaz oléfiant parce que ce n'est qu'une jolie synthèse particulière, et que, d'ailleurs, la priorité paraît bien en appartenir à Faraday et à Hennell.

Au point de vue de la thermochimie, je suis moins compétent. Cependant je serais porté à admettre que Berthelot avait raison contre les adversaires de sa loi du *travail maximum*. Mon intelligence répugne à l'idée qu'il puisse exister des substances formées synthétiquement avec absorption de calorique. Je crois que les faits de cette nature sont des apparences et que les explications qu'en fournit Berthelot sont séduisantes. Je n'en sais rien toutefois ; et je dois reconnaître en tous cas que, longtemps avant Berthelot, le savant danois J. Thomsen avait formulé en termes analogues la loi du travail maximum. Duhem, par la citation des textes et des dates, en a fait la démonstration, à laquelle je reproche seulement d'être passionnée et haineuse [1].

En laissant de côté de remarquables expériences qui portent sur un nombre énorme de travaux de détail, et qui seraient suffisantes à elles seules pour illustrer un chimiste, mais qui ne constituent que des travaux de détail, l'œuvre capitale de Berthelot consiste à avoir démontré que le méthane monochloré est identique à l'éther chlorhydrique de l'alcool méthylique, et à avoir obtenu la benzine au moyen de l'acétylène prépare par lui à l'aide des éléments.

Il a donc joué un rôle et même un grand rôle dans la synthèse organique aux côtés de Kolbe, de Melsens, de Frankland, de Wurtz, de Kékulé, de Cannizzaro, de Fittig et Tollens, de Friedel, de Grimaud, de Lebel, de van't Hoff, de Baeyer, de Fischer..., etc., etc. Mais s'il occupe une belle place dans ce groupe, il n'en émerge pas plus que les autres ; et lorsqu'on dit que « la synthèse des corps organiques lui est due » on lui accorde infiniment plus qu'il n'a fait, et l'on prive les autres de la part à laquelle ils ont droit dans la reconnaissance du genre humain.

A côté de cette œuvre utile, la vérité m'oblige à le rappeler, Berthelot a accompli une œuvre nuisible.

Après que ces deux admirables savants — aujourd'hui oubliés — que furent Laurent et Gerhardt eurent ruiné la théorie dualistique, et créé la notation nouvelle qui, en se développant, devait si profondément féconder la chimie, Wurtz en France, et la presque totalité des chimistes à l'étranger adoptèrent la notation atomique. Berthelot, lui y résista vingt années consécutives avec opiniâtreté, ne s'y rallia qu'à la fin en désespoir de lutte, et fut, à ce point de vue un véritable réacteur, en même temps que Sainte-Claire Deville, qui, lui aussi cependant, au point de vue chimique, a laissé une trace profonde en découvrant la dissociation. Il a de ce chef retardé en France les progrès de la science chimique à laquelle, par ailleurs, il donnait une si belle poussée en avant.

Dès lors pourquoi faire à Berthelot une situation exceptionnelle et hors de pair, comme celle que lui font les journaux et que lui fait M. Poincaré lui-même ?

Depuis Lavoisier il y a eu des chimistes tels que les Humphry Davy, les Berthollet, les Gay-Lussac, les Berzélius, les Dumas, les Gerhardt, les Laurent, les Wurtz, qui furent au moins

(1) *Moniteur Scientifique*, février **1903**.

égaux à Berthelot, et dont, à mon sens, quelques-uns ont fait beaucoup plus que lui si l'on tient compte des difficultés plus grandes que, vue l'époque où ils travaillaient, ils ont eu à vaincre.

Berthollet et Gay-Lussac sont assez loin, je le veux bien, pour qu'il ne puisse plus être question de leur décerner les honneurs du Panthéon. Mais nous avons tous connu le grand chimiste que fut Dumas ; nous avons tous connu Wurtz ; et ceux qui sont assez vieux pour avoir, comme moi, assisté à la transformation de la chimie, et vécu les luttes passionnées qui accompagnèrent l'œuvre de Laurent et de Gerhardt, ont été les contemporains de ces chimistes de génie, ce qui permet de considérer Laurent et Gerhardt comme appartenant à notre génération.

Pourquoi Berthelot au Panthéon — dont, certes, il est digne — et non Dumas, Laurent, Gerhardt et Wurtz qui le sont autant que lui? Dans le temps, à la Chambre, j'avais proposé d'y transférer les restes de Laurent et de Gerhardt. Si j'étais encore membre du parlement je reprendrais ma proposition en y ajoutant le transfert des cendres de Dumas et de Wurtz.

Certes, Dumas, comme homme, fut inférieur à Berthelot. Si son intelligence fut aussi haute, son caractère l'était moins ; il s'était fait le serviteur du césarisme et de l'Eglise. Mais comme savant et comme esprit philosophique dans la science, je ne connais rien de plus élevé.

Quant à Gerhardt et à Laurent, ils furent les victimes de la réaction cléricale au moins autant que celles des jalousies scientifiques, et, aucune considération de parti ne pourrait s'élever contre la glorification que j'ai jadis réclamée pour eux et que si profondément ils méritent.

Et si pour Dumas une considération de cet ordre est possible, nous ne devons pas oublier que c'est en Berthelot l'homme de science que nous honorons, et que les Chambres ont également glorifié Pasteur en votant une pension à sa veuve, sans se préoccuper de ses opinions politiques et religieuses et de ses dévotions à la Vierge.

Pourquoi, alors, plus de sévérité à l'égard de Dumas? La découverte des substitutions et la théorie des types qui en découlait valent bien la théorie des fermentations ; et j'ajoute qu'elles ont exercé une telle action sur les expériences synthétiques futures que Dumas peut être envisagé comme un prédécesseur de la synthèse.

Il me resterait à analyser le rôle de Berthelot dans la découverte de la fixation de l'azote par les plantes ; et je n'aurais pas de peine à établir que ce rôle a été considérablement exagéré.

Là encore on peut dire que Berthelot a contribué à la solution du problème, à côté d'autres savants dont la contribution a même dépassé la sienne ; mais il serait absolument erroné de prétendre que la solution de ce grand problème lui soit due.

Malheureusement il m'aurait fallu entrer dans des détails qui auraient par trop allongé cet article.

Je l'aurais fait cependant si c'eut été utile ; mais j'ai pu me dispenser de ce grand travail, il était déjà fait. Je me borne en conséquence à renvoyer le lecteur au remarquable article publié par M. Laurent Naudin dans le *Moniteur Scientifique* d'avril **1903**, sous le titre :

“ Historique de la fixation de l'azote gazeux atmosphérique par le sol et les végétaux ; A propos d'un livre récent de M. Marcelin Berthelot ”.

Sous ces réserves je signerais l'article de M. Poincaré, et je suis prêt à glorifier le grand homme qui vient de s'éteindre. Mais *suum cuique* : je ne veux ni lui donner plus qu'il ne lui appartient, ni lui conférer ce qui appartient à d'autres.

SUR L'ORIGINE DU PÉTROLE ET DE SES DÉRIVÉS

Par **M. P. De Wilde**

Quoique le pétrole — et ses dérivés par oxydation, le bitume et l'asphalte — soient connus et utilisés depuis la plus haute antiquité, la théorie de leur origine n'est nullement élucidée et la question reste ouverte.

Les vues les plus opposées ont été émises ; toutefois on peut les ramener à deux types : l'origine du pétrole est *inorganique ou organique*.

Les théories inorganiques. — Elles sont fort nombreuses ; nous nous bornons à indiquer les plus importantes.

1° La *théorie cosmique*, due à Sokoloff (1892), considère le pétrole comme le premier produit de la combinaison du carbone et de l'hydrogène, au sein de la masse cosmique. Les hydrocarbures, ainsi formés, se seraient dissous dans le magma encore fluide et s'en seraient séparés plus tard par voie de refroidissement.

En 1804, A. de Humboldt a écrit que « le pétrole est un produit de la distillation qui a lieu à une immense profondeur et qu'il provient de roches primitives sous lesquelles gisent les forces de toute action volcanique ».

2° Beaucoup d'autres auteurs voient dans le pétrole un produit du volcanisme. Par des fentes ou fissures, le pétrole formé au sein de la terre, serait passé par émanation à travers les roches primitives et se serait élevé dans les roches sédimentaires, où il se serait condensé de préférence dans les roches poreuses (sables, calcaires, schistes). On explique ainsi comment le pétrole a été rencontré dans tous les terrains sédimentaires, depuis les plus anciens (cambrien, silurien) jusqu'aux plus modernes (ternaires et quaternaires).

3° Les théories de l'*émanation*, auxquelles la théorie *cosmique* et les théories *volcaniques* se rattachent étroitement.

A. — En 1866, M. Berthelot (1) a émis l'opinion suivante : au sein de la terre existent, comme l'a déjà dit Daubrée, des métaux alcalins à l'état de liberté. Ils réagissent avec l'anhydride carbonique pour donner naissance aux acétylures alcalins (carbures alcalins). Ceux-ci peuvent aussi se former par l'action des métaux alcalins sur les carbonates terrestres, même au-dessous du rouge sombre. Les acétylures subissent l'action de la vapeur d'eau et dégagent de l'acétylène, C^2H^2, qui possède, comme l'a démontré M. Berthelot, des propriétés de polymérisation et de condensation capables de le transformer en les nombreux hydrocarbures qui forment essentiellement le pétrole par leur mélange. La vapeur d'eau en agissant sur les métaux alcalins, produit aussi de l'hydrogène qui réagit avec les hydrocarbures formés, pour les transformer en hydrocarbures plus hydrogénés.

B. — En 1877 (2), S. Cloëz démontra qu'en traitant la fonte blanche manganésifère (spiegeleisen) par l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, on obtient simultanément toute une série d'hydrocarbures liquides (et gazeux) qui « paraissent identiques avec ceux qui existent dans le sol et qu'on exploite en grand sous le nom de *pétrole* ».

Le même auteur (3), en 1878, prouve qu'une fonte de manganèse contenant 81,8 de manganèse, 9,5 de fer et 5,0 de carbone, grossièrement pulvérisée, décompose facilement l'eau à la température de 100°. Il se dégage abondamment de l'hydrogène et des produits hydrocarbonés liquides et gazeux. Les hydrocarbures liquides sont de même nature que ceux obtenus par l'action des acides étendus sur le spiegeleisen. L'auteur les considère comme « analogues à ceux qu'on trouve dans le sol et qu'on exploite sous le nom de pétrole ».

C. — J'ai démontré il y a longtemps (4) que l'acétylène et l'éthylène possèdent la propriété de se combiner à froid avec l'hydrogène gazeux, sous l'influence du noir de platine, pour se transformer en éthane C^2H^6. Ces expériences ont servi de point de départ à MM. P. Sabatier et J.-H. Senderens, pour une série de très intéressantes recherches dont la conclusion, qui suit, est extraite des *Comptes rendus* (5).

« III. Il résulte de ce qui précède que l'on peut, à partir d'acétylène et d'hydrogène, par l'intermédiaire de métaux divisés, nickel et métaux voisins, arriver à obtenir, selon la conduite de l'opération, des liquides semblables, soit au pétrole du Caucase, soit aussi à ceux de Galicie, où

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 288.
(2) *Comp. rend.*, t. LXXXV, p. 1003.
(3) *Comp. rend.*, t. LXXXVI, p. 1248.
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 175 et t. XXI, p. 446.
(5) *Comp. rend.*, t. CXXXIV, p. 1187 (**1902**).

existent des carbures aromatiques. Un mélange d'acétylène et d'hydrogène en excès, arrivant sur du nickel divisé, à température basse, inférieure à 180°, ne fournit guère que du pétrole d'Amérique.

L'acétylène seul, conduit sur du nickel, fournit par incandescence des produits non saturés qui, amenés par un excès d'hydrogène sur du nickel, modérément chaud, donnent du pétrole caucasique, etc., etc.

IV. *Formation naturelle des divers pétroles.* — On peut aisément déduire de ces synthèses une explication fort simple de la formation des divers pétroles naturels.

Pour y arriver, il suffit d'admettre que dans la profondeur de la terre se trouvent, diversement distribués, des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les carbures de ces métaux. L'eau arrivant au contact des premiers dégage de l'hydrogène et au contact des carbures, de l'acétylène. Les deux gaz, en proportions variables, rencontrent à l'état divisé des métaux très diffusés dans la nature, nickel, cobalt, fer, et donnent lieu aux réactions décrites plus haut, qui selon le mode d'action fournissent les divers pétroles connus.

Cette explication n'est en réalité qu'une vérification et un développement de la théorie proposée autrefois par M. Berthelot, puis par M. Mendeleeff. Elle n'a nullement la prétention d'exclure les autres théories : formation directe par l'action de l'eau sur certains carbures métalliques, tel que le carbure d'uranium (Moissan) ; formation organique à partir des matières animales et végétales. Mais aucune des théories développées, jusqu'à présent, ne pouvait rendre compte de la diversité des pétroles naturels : aucune surtout ne pouvait expliquer la formation de ceux du Caucase, parce que, avant notre méthode générale de synthèse publiée l'année dernière, on ne connaissait aucun moyen d'arriver aux naphtènes par des réactions pouvant avoir lieu dans la nature. »

D. -- En 1877, Mendeleeff (1) a développé la théorie suivante : il constate d'abord que règle générale les gisements de pétrole se trouvent aux pieds des chaînes de montagnes et qu'il y a parallélisme. Exemple : les gisements de Pensylvanie, du Caucase, de Galicie, d'Italie. Lors des soulèvements, il s'est formé dans l'écorce terrestre des fentes ou fissures, ouvertes aux sommets et aussi aux pieds des montagnes C'est par ces évents que l'eau a pu pénétrer jusqu'au magma incandescent, qu'on admet exister dans l'intérieur de notre planète.

Le carbure de fer, qui s'y rencontre, réagit avec la vapeur d'eau et donne naissance à l'oxyde magnétique de fer Fe^3O^4 et aux divers hydrocarbures qu'on trouve dans le pétrole. Cette réaction est à rapprocher de celle décrite par Cloëz (voir page 300). Les vapeurs d'hydrocarbures abandonnent le magma et traversent les fissures pour aller se condenser dans les couches poreuses des terrains sédimentaires. Se basant sur la densité de la terre qui est voisine de 5,5 et celle des roches terrestres qui en moyenne ne dépasse pas 3,0, Mendeleeff admet que l'intérieur de notre globe doit avoir une densité de 7 à 8 et qu'il doit y exister des métaux libres et des carbures métalliques, tels que le carbure de fer ; celui-ci se rencontre d'ailleurs dans certains basaltes et pierres météoriques.

Mendeleeff admet avec Laplace que le Soleil et son système planétaire se sont formés aux dépens d'une nébuleuse ; il invoque encore à l'appui de sa théorie la présence du fer constatée dans l'atmosphère solaire par l'analyse spectrale.

Il pense que la formation du pétrole se continue de nos jours. Cette théorie a rallié un grand nombre de partisans, notamment K.-W. Charitschkoff (2), qui a prouvé que la limaille de fonte de fer, contenant 3,06 carbone, donne naissance à des hydrocarbures quand on la chauffe sous pression avec des dissolutions de chlorure ou de sulfate de magnésium ou de chlorure de sodium, partiellement saturées par l'anhydride carbonique (à rapprocher des expériences de Cloëz, voir plus haut page 300).

Je n'attache pas une grande importance à la partie de la théorie de Mendeleeff qui concerne le parallélisme entre les chaînes de montagnes et les gisements de pétrole. Si celui-ci se constate fréquemment, il y a aussi de nombreuses exceptions, notamment aux gisements très productifs du Missouri, du territoire Indien, de la Louisiane, du Texas, du Kansas et de l'Indiana.

Théories organiques. — Elles se divisent en *théories végétales* et *théorie animale*.

Théories végétales. — On a tour à tour avancé que le pétrole se serait formé aux dépens, soit de plantes terrestres, soit de plantes marines, avec ou sans le concours de l'eau de la mer. D'autres le font dériver des charbons minéraux (anthracites, houilles, lignites), des résines, de l'ambre, etc.

En général on constate qu'il n'y a presque jamais coïncidence entre les gisements de pétrole et ceux des charbons minéraux. Toutes les exploitations de pétrole se sont ouvertes à de notables distances de ces derniers. Les substances végétales, en se décomposant au sein de la terre, donnent, non du pétrole, mais un résidu charbonneux. Aussi les théories végétales sont-elles généralement abandonnées à l'heure actuelle (Voir néanmoins plus loin, page 305).

(1) *Rev. Scient.*, **1878**. Princ. de Chim. (Trad. franç., t. II, p. 63).
(2) *Chem. Rev.*, IV, 28, 250 (**1897**) ; V, 94 (**1898**).

Théorie animale. — Suivant cette théorie, déjà énoncée en 1794 par Haquet, le pétrole se serait formé aux dépens de substances animales, particulièrement des corps gras contenus dans les cadavres de poissons, de mollusques, de crustacés, de décapodes et de tous les animaux de la faune marine en général.

Elle rallie actuellement un grand nombre de partisans et dans ces derniers temps elle a été particulièrement défendue par les Prof. C. Engler et H. Höfer (1) dont elle porte le nom.

Elle s'appuie surtout sur les faits suivants ; 1° En distillant dans des tubes, sous une pression de 20-25 atmosphères et vers 360° et 420° des corps gras naturels, végétaux ou animaux, des corps gras artificiels, des acides gras (acide oléique ou stéarique) on obtient, sans résidu charbonneux, un mélange d'hydrocarbures ressemblant au pétrole. En partant de l'huile de poisson, ces hydrocarbures appartiennent pour environ 3/4 aux *hydrocarbures saturés*, environ 1/4 aux *oléfines*. Il n'y aurait que de très faibles quantités de *naphtènes* et d'*hydrocarbures aromatiques* (2).

Il se forme en même temps de petites quantités de gaz : CH^4, $CO\,CO^2$, C^2H^4 et 1 à 2 % d'eau.

2° Les cadavres d'animaux terrestres et marins peuvent subir la même distillation, sous pression, sans résidu charbonneux, mais le produit distillé, outre les hydrocarbures, renferme une notable quantité de bases aminées et pyridiques, provenant de la destruction des matières albuminoïdes, tandis que le pétrole naturel est pauvre et souvent privé de ces corps basiques.

Engler admet que les cadavres des poissons, etc., se sont dépouillés rapidement de leurs matières azotées par putréfaction, tandis que les matières grasses ont résisté et sont devenues plus tard le point de départ de la formation du pétrole. Cette disparition des tissus animaux et cette persistance des corps gras sous forme d'*adipocire* (mélange d'acides gras libres) ont été signalées, il y a longtemps, par beaucoup d'auteurs et notamment par Liebig (3).

Engler explique la transformation des corps gras en pétrole, par l'intervention de la pression des couches terrestres, par le degré géothermique plus ou moins intense et par le facteur « temps ». L'intensité, plus ou moins grande de la pression et de la température, expliquerait la non identité de composition des pétroles d'origine différente et la prédominance de telle ou telle classe d'hydrocarbures.

Il convient de rappeler ici : *a*) que dans tous les traités de chimie organique, on lit que les corps gras naturels commencent à se décomposer vers 300° et fournissent, entre autres produits, à la distillation, de notables quantités d'hydrocarbures gazeux et liquides ; *b*) que Stas (4), dans ses travaux sur la stéarinerie, signale la production d'un mélange d'hydrocarbures, ressemblant au pétrole, comme arrière-produit de la distillation des acides gras obtenus par saponification sulfurique. Ces hydrocarbures ont été étudiés par Cahours et Demarçay (5) qui les ont trouvés presque exclusivement formés d'un mélange d'hydrocarbures saturés, depuis C^5H^{12} jusque $C^{12}H^{26}$.

Examen critique. — La première conclusion à tirer de l'exposé que nous venons de faire est, qu'on peut — par des méthodes très différentes, les unes purement minérales, les autres purement organiques, — engendrer, dans le laboratoire, des mélanges d'hydrocarbures possédant la composition et les propriétés essentielles des pétroles naturels. On peut réaliser en somme des *pétroles artificiels*, qui seraient fabriqués industriellement, si leur prix de revient était suffisamment bas.

Sur le terrain géologique on rencontre de grandes difficultés, car nous ne savons pas ce qui existe dans notre globe à de grandes profondeurs et encore moins ce qui s'y passe. Les matières volcaniques : gaz, laves, cendres, lapillis, etc., peuvent seules, par leur composition chimique et leurs propriétés, autoriser certaines suppositions. L'éclectisme de certains auteurs qui pensent que la nature a mis en œuvre tous les moyens synthétiques qui conduisent à la formation du pétrole, prouve en faveur d'un caractère conciliant. Je soupçonne que la nature a des allures plus radicales.

Arguments contre la théorie animale et en faveur de la théorie minérale. — Suivant Engler (6), il est impossible que le pétrole se soit formé dans les roches massives ou éruptives ou dans les couches archaïques. Les gîtes primaires du pétrole ne peuvent se rencontrer qu'à partir des couches de l'époque silurienne et toutes les autres moins anciennes, et Engler (7) finit par admettre, que dans certains cas, le pétrole a pu prendre naissance aux dépens des carbures mé-

(1) Kerl-Muspratt's. — *Théor. anal. prak. Chem.*, t. VI, art. « Petroleum. » H. Höfer. — *Das Erdol*, 2e édit., **1906**, Vieweg et fils.
(2) Höfer. — *Das Erdol*, p. 196.
(3) *Liebig's Chemische Briefe*, **1845**, 15e lettre, p. 192-193.
(4) *Œuvres complètes de Stas*, t. II, p. 558.
(5) *Comp. rend.*, t. LXXX, p. 1568 ; *Bul. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 387.
(6) Kerl-Muspratt's, t. VI, p. 2117.
(7) Kerl-Muspratt's, t. VI, p. 2126.

talliques ou de résidus végétaux ; mais il croit que la majeure partie du pétrole s'est formé aux dépens de substances animales.

Höfer (1) de son côté dit : « Le pétrole se rencontre aussi dans de petites cavités de certaines roches éruptives, mais cette existence est d'ordre tout à fait inférieure ; il ne s'en trouve que quelques globules isolés et cela ne présente qu'un intérêt purement scientifique. »

Il cite ensuite divers granits renfermant de petites quantités de bitume ; également des mélaphyres, des diorites, des phonolites, des basaltes, des laves basaltiques du pied de l'Etna, de l'Auvergne, etc., du trapp, de l'andésite. Il dit que le bitume que ces roches contiennent est partiellement du pétrole, du goudron terrestre (Erdteer), de l'asphalte, rarement de la cire de montagne ou de la paraffine. Il signale également le pétrole dans plusieurs filons métallifères.

Partisan de la théorie animale, voici de quelle façon extrêmement ingénieuse Höfer explique la présence du pétrole ou de ses congénères dans les roches éruptives ou volcaniques : « Lors de leur éruption, dit-il, les roches massives ou bien brisèrent une roche imprégnée de pétrole ou de bitume, ou bien elles traversèrent une couche de houille. A cause de leur haute température et de la distillation destructive qui en a été la conséquence, la houille a pu abandonner des produits ressemblant au pétrole. »

Comme cette hypothèse hardie, si elle est exacte, me paraît susceptible d'une vérification expérimentale au laboratoire, il faut espérer que M. Höfer voudra bien la tenter.

Il est fort curieux de constater, que parmi les auteurs qui ont écrit des livres ou de longs articles sur le pétrole, à partir de 1885 jusqu'en 1906 — notamment MM. Stan. Meunier, A. Jaccard, C. Engler, L. Demaret et H. Höfer — aucun ne fasse mention d'un travail des plus importants et des plus intéressants, publié en 1877 par le prof. Horace Silvestri de l'Université de Catane (2), et qu'un grand nombre de publications périodiques et de livres de chimie n'ont pas perdu de vue.

M. Silvestri dit avoir trouvé au pied de l'Etna, près Paternó, une lave ancienne doléritique, d'aspect basaltique, qui sur sa cassure présente de nombreuses cavités de 1 à 4 millimètres de diamètre, remplies d'une matière ayant l'odeur de l'huile minérale, de consistance butyreuse à + 17° et liquide à 20°. Cette matière a la composition suivante : Carbone 82,48, hydrogène 11,61, soufre 3,33 et oxygène 2,58. Par refroidissement et expression il a pu en extraire deux paraffines cristallisées, fondant à 52° et 57°. Le liquide huileux exprimé ressemble au pétrole et bout de 80° à 400°, en laissant un faible résidu asphaltique. L'analyse a donné le résultat suivant :

Hydrocarbures légers P. Eb. 79° à 88°	0,74	49,92
» lourds » 190° à 280° (encore liquides sous 0°)	17,25	
Hydrocarbures huileux P. Eb. 280° à 400° (solides sous 0°)	31,95	
Paraffine cristallisée fusible à 52°	19,90	42,79
» » » à 57°,2	22,89	
Asphalte		2,90
Soufre monoclinique	4,30	4,39
» rhombique	0,09	
		100,00

La lave de Paternó contient un peu plus de 1 % de son poids de ce produit.

Silvestri (3) dans un second travail (1882) dit avoir rencontré, dans la même lave, des cavités de 1 centimètre de diamètre remplies de paraffine cristallisée, d'un blanc jaunâtre, ressemblant à la cire, fondant à 56° et bouillant vers 300°, presque insoluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther et à peu près identique avec la paraffine extraite en 1877 du pétrole contenu dans la même lave. Cette paraffine dose 84,003 de carbone et 15,846 hydrogène. Celle de 1877 dosait 84,67 carbone et 15,17 hydrogène.

Les faits révélés par Silvestri, s'ils n'ont aucune importance au point de vue industriel, présentent, au contraire, un intérêt scientifique de premier ordre. L'ingénieuse explication de M. Höfer (voir plus haut, p. 303) ne peut leur être appliquée, mais *ils disent nettement que la nature peut fabriquer du pétrole par voie purement minérale, l'accumuler dans les laves et autres productions volcaniques, d'où on peut l'extraire par des dissolvants appropriés.*

M. Albert Brun (4), président actuel de la *Société de physique et des sciences naturelles* de Genève, qui poursuit, avec beaucoup de talent et une rare persévérance, l'étude si difficile des

(1) Höfer. — *Das Erdol*, 2e édit., p. 126.
(2) O. Silvestri. — *Gaz. chim. ital*, **1877**, p. 1.
(3) *Gaz. chim. ital.*, **1882**, p. 9.
(4) *Arch. sc. phys. et nat.*, t. XIX, p. 593 et t. XXII, p. 435.

phénomènes volcaniques, est parvenu, par un traitement au chloroforme, à extraire des hydrocarbures ressemblant à ceux du pétrole et à la vaseline, etc., en opérant sur les produits volcaniques suivants : l'obsidienne de Lipari et les cendres volcaniques tombées le 25 septembre 1904 dans le Val inferno (Vésuve, 5e jour d'éruption). M. Brun a aussi constaté la présence d'hydrocarbures dans l'obsidienne du Plomb du Cantal, les lapillis et la lave du Stromboli (mars 1901) l'andésite poreuse noire de Santorin (1866), la lave de l'Hécla (1845), la lave de l'Etna (1886), la ponce du Pichincha, la cendre grise noire grossière du Weinfeldermaar (Eifel).

Ceux qui liront, dans les *Archives des sciences physiques et naturelles*, le très intéressant exposé des recherches de M. Brun sur le volcanisme, seront frappés du rôle prépondérant que les hydrocarbures, contenus dans les *matières lavagènes*, jouent dans les éruptions volcaniques. Celles-ci dépouillent les laves, les lapillis et les cendres de la majeure partie de leurs hydrocarbures. Mais ce qui en reste peut être extrait par un dissolvant approprié.

Un chimiste non prévenu, conçoit difficilement, au premier énoncé, qu'un produit volcanique, lave, cendre, obsidienne, etc., qui a été porté à une température minima de 1100°, puisse renfermer des hydrocarbures, dont quelques-uns bouillent déjà au-dessous de 100°. Cependant il en est ainsi et c'est ici le moment de transcrire deux curieuses expériences de M. Brun [1].

«C. *Expériences avec les hydrocarbures.*— Il semble que ces corps si volatils ne doivent avoir que peu d'influence sur les laves à 1100°. Il n'en est rien. Les silicates fixent les hydrocarbures jusqu'à l'instant de leur fusion et à cet instant seulement la réaction volcanique a lieu.

1° De la poudre impalpable de granit ou de trachyte ou de ponce est légèrement humectée de pétrole (1 à 2 %). Le tout est placé dans un four. L'excès de pétrole brûle, puis tout se calme et rien ne se passe jusqu'à l'instant du ramollissement du silicate ; à ce moment la masse se boursoufle et déborde du creuset. La ponce formée est bien poreuse et légère ;

2° Un fragment de 50 grammes de trachyte ou de domite ou d'andésite poreuse, est imbibé de pétrole lourd. Le bloc est porté dans le four chauffé au préalable au point de fusion du trachyte. L'excès de pétrole brûle, puis à l'instant précis du ramollissement de la roche l'expansion a lieu, il se forme une scorie poreuse légère.

Le fer est toujours réduit par le charbon.

Si le bloc est suffisamment gros, de grosses bulles gazeuses, en crevant, laissent échapper des flammes. L'expérience est très belle.

En opérant avec un témoin on voit que la scorie occupe six fois environ le volume primitif et plus. »

J. L. Piedbœuf [2] fait aux théories minérales l'objection suivante : les pétroles sont formés d'un mélange d'hydrocarbures de points d'ébullition et de condensation très différents (de 0° à 300° et plus). Conséquemment, dans l'hypothèse de l'émanation, les vapeurs les plus volatiles iront se condenser, dans les couches stratifiées poreuses, plus haut que les hydrocarbures moins volatils. Par conséquent, un mélange homogène ne saurait se constituer ; ce qui est contraire aux faits constatés. M. Piedbœuf a oublié une chose : des liquides miscibles (c'est ici le cas) ne peuvent rester superposés dans l'ordre de leurs densités, même au sein d'une couche poreuse. La diffusion fait sentir son action et au bout d'un certain temps le mélange devient homogène.

Un fait qui plaide contre la théorie Höfer-Engler, c'est précisément celui que ces deux auteurs invoquent avant tout en sa faveur ; c'est-à-dire la formation d'un mélange d'hydrocarbures semblable au pétrole naturel, en distillant sous pression divers corps gras et notamment l'huile de poisson.

Höfer [3] fait remarquer qu'on obtient un distillat contenant environ 3/4 d'hydrocarbures saturés, environ 1/4 d'oléfines, *très peu de naphtènes* et d'hydrocarbures aromatiques. Ce pétrole artificiel peut être rapproché du pétrole de Pennsylvanie qui est à peu près entièrement formé d'un mélange d'hydrocarbures saturés. Mais quelle différence quand on le compare avec le pétrole de Baku, qui contient 80 à 90 % de naphtènes (hydrocarbures cycliques) que la méthode d'Engler ne parvient pas à réaliser. Par contre, la synthèse de ces naphtènes réussit parfaitement par les procédés purement minéraux de MM. Sabatier et Senderens (voir plus haut, p.301).

Mendeléeff [4] me semble être dans le vrai quand il dit que la masse énorme de pétrole, déjà découverte, n'est pas en rapport avec les faibles quantités de corps gras renfermés dans les organismes. Cette affirmation mérite d'être développée.

Certainement la nature a réalisé des merveilles grandioses en y mettant le temps. Néanmoins, si l'on prend en considération que des puits à pétrole fort productifs dans l'Ohio, dans le Kentucky et le Tennessée, ont été foncés jusque dans le silurien inférieur, on se demande d'où ont pu venir tous les corps gras nécessaires, surtout dans un étage géologique fort pauvre au point de vue paléontologique ?

(1) *Arch. sc. phys. et nat.*, **1905**, n° 6, p. 596 et 597.
(2) Höfer. — *Das Erdöl*, 2e édit., p. 170-171.
(3) Höfer. — *Loc. cit.*, p. 196.
(4) *Traité de chimie*, t. II, p. 63.

Les gisements de la presqu'île d'Apschéron au Caucase se rencontrent surtout au Nord de Baku et ne recouvrent que quelques kilomètres carrés. En 1901, le seul district de Saboutchi a fourni 41,9 % de la production totale (1). L'extraction pratiquement commencée en 1832 a toujours progressé, et surtout très rapidement depuis 1873. Elle a été en 1904 (y compris Grosny) de 653,912,540 pouds ou sensiblement 10,600,000 tonnes. On ne constate aucune apparence de diminution : la réserve semble à peine entamée. Si l'on admet que les poissons, etc., qui ont concouru à cette formation contiennent 25 % de leur poids en corps gras, ce qui est probablement très exagéré, cela représente *en une année* :

10,600,000 tonnes × 4 = 42 400 000 tonnes de poisson sur cet espace restreint ; soit un poids presque double de l'extraction houillère belge en 1903, dans un terrain recouvrant 139 562 hectares concédés.

Ce n'est pas tout ; le pétrole est toujours accompagné de gaz combustibles, renfermant surtout le méthane CH^4 (environ 93 à 94 % dans l'Ohio et l'Indiana et la Pennsylvanie) puis de l'hydrogène, de l'éthylène, de l'azote et de l'anhydride carbonique, etc En Pennsylvanie, ces gaz sont, depuis plus de 30 années, soigneusement captés et dirigés dans des conduits métalliques vers les lieux de consommation, situés souvent à 40-50 kilomètres de distance Ces gaz se trouvent sous des pressions variant de 27 à 103 atmosphères ; donc leur écoulement est très rapide. Ils servent au chauffage domestique et industriel et aussi à l'éclairage. La consommation en est particulièrement importante à Pittsburg (Pennsylvanie). Les principales usines : laminoirs, aciéries, verreries, briqueteries, etc., n'emploient pas d'autre combustible.

On cite un puits foré près de cette ville qui avait un rendement de 83,000 mètres cubes par heure (un mètre cube de gaz pèse au minimum 650 grammes) conséquemment le rendement d'une année est :

83 000,3 m. × 24 h. × 650 grammes × 365 = 483 990 tonnes. Cet énorme poids, suivant la théorie Höfer-Engler, doit avoir été formé en même temps que le pétrole correspondant au dépens de graisses animales.

En admettant qu'une tonne de gaz ait exigé 10 tonnes de poisson (j'exagère en trop peu en faveur de la théorie animale) on aurait :

483 990 × 10 = 4 839 900 tonnes de poisson ayant concouru à la formation du gaz provenant d'un seul puits *pendant une année.*

Ces puits fonctionnent généralement durant 10-12 années, puis leur rendement baisse. Mais en admettant 10 années on obtiendrait 4,839,900 × 10 années = 48,399,000 tonnes. Quelle hécatombe de poissons, etc., pour alimenter de gaz un seul puits qui ne draine qu'un territoire restreint !!

La *Philadelphia Gas Company*, en 1890, vendait par jour plus de 400 millions pieds cubes de ces gaz. En appliquant le calcul ci-dessus (1 mètre cube = 35,32 pieds cub.), cela correspondrait par année à 26,868 380 tonnes de poisson, quantité qui dépasse de plus de 3 millions de tonnes la production houillère belge en 1903.

Le bitume et l'asphalte sont des produits d'oxydation du pétrole. Cela n'est plus mis en doute. Dans l'île de la Trinité existe un lac de bitume bien connu, ayant 40 à 46 hectares de superficie. Suivant le Dr J. Swoboda (2) l'extraction annuelle du bitume serait de 120 000 à 130,000 tonnes sans que le niveau ait l'apparence de baisser. Quoi qu'on en ait extrait depuis 35 années 1,385,000 tonnes anglaises, la provision semble avoir peu diminué ; dans le voisinage existent, en outre, des sources de pétrole et des roches asphaltiques.

Si nous appliquons ici des calculs semblables aux précédents, nous arriverons à des quantités de poissons, etc., qui effraient l'imagination.

A l'appui de la théorie animale on fait valoir depuis quelques temps l'activité optique du pétrole, découverte en 1835 par Biot. M. le prof. P. Walden de Riga a consacré à ce sujet trois articles dans la *Chemiker Zeitung* (3) de 1906. Au premier article il y a une réponse de M. le prof. Engler (4). Dr Walden pense que le pétrole s'est formé surtout au dépens de matières végétales, sans exclure les substances animales ; mais se basant sur l'activité optique il est opposé à toutes les théories minérales.

L'activité optique, on le sait, est due à la présence de *un* ou plusieurs atomes de carbone asymétriques dans les molécules des composés actifs. On sait aussi que, règle générale, les composés organiques actifs, obtenus par voie de synthèse, se présentent sous la forme racémique. Exemple, l'acide tartrique, et sont dédoublables en corps *droits* et *gauches*. On sait encore que les composés organiques actifs donnent fréquemment par réaction chimique des dérivés actifs aussi, mais il y a de nombreuses exceptions. Le Dr Walden admet que la décomposition des substances

---

(1) L. Demaret. — *Ann. trav. pub.*, Belgique, 5e fascicule.
(2) *Der Asphalt*, p. 25.
(3) *Chemiker Zeitung*, **1906**, nos 34, 93 et 94.
(4) *Chemiker Zeitung*, **1906**, no 58.

organiques actives par la chaleur ne peut donner des dérivés actifs qu'à la condition que la température reste relativement basse.

Le Prof. Engler a constaté qu'en distillant sous pression réduite, 13 à 15 millimètres, du pétrole de Baku, les portions qui distillent entre 230°,5 — 278° et 278° — 328° devient à droite respectivement + 17°,0 et + 14°,6 ($l = 200$ millimètres). Appliquant le même procédé au pétrole artificiel, obtenu par son mode de transformation par distillation sous pression de l'huile de poisson, qui imite suivant l'auteur les procédés de la nature, il constate que le pouvoir actif des produits obtenus est insignifiant et que les plus actifs distillant entre 125°,5 — 171°,5 et 171,5 — 271 ont une activité *extrêmement faible* représentée respectiveement par + 0,15 et + 0,2. L'activité optique ne peut donc être invoquée en faveur de la théorie Höfer-Engler.

Au juste on ignore encore quelles sont les espèces chimiques actives renfermées dans les pétroles. M. Walden cite l'activité optique de divers produits obtenus par distillation sèche de l'ambre, des lignites, ou en soumettant à l'action de dissolvants appropriés la kranzite et la fichtélite (résines fossiles).

Engler [1] dit : « la transformation des corps gras, cire, etc., et de leurs produits de décomposition plus ou moins profonde, en pétrole, a lieu en deux phases : 1° une décomposition violente ayant de l'analogie avec la distillation sous pression et produisant des composés fragmentaires ; 2° une reconstitution lente de molécules complexes, dans le cours des siècles, aux dépens des fragments de la première décomposition.

On conçoit que cette hypothèse, légèrement modifiée, est à la disposition de toutes les théories sur l'origine du pétrole. Toutes peuvent faire appel au facteur « temps ». Ainsi dans les théories minérales la première phase représenterait ce qui se passe dans les matières *lavagènes* ou en fusion ignée et la seconde les transformations séculaires qui ont lieu au sein des terrains sédimentaires où le pétrole est venu se condenser.

Conclusions. — De tout ce qui précède nous concluons que les théories végétales et animales n'ont aucun fondement scientifique. Il faut donc se tourner du côté des théories minérales.

La théorie cosmique, dont on a à peine voulu s'occuper, me paraît moins « fantaisiste » que certains auteurs le prétendent. Elle se rattache à la théorie de Laplace. Quoi d'extraordinaire à concevoir que dans le milieu cosmique, à un moment donné, quand les conditions de température et de pression étaient favorables, le carbone et l'hydrogène aient formé les hydrocarbures dont nous retrouvons de nos jours de faibles quantités dans les produits volcaniques solides. Cette combinaison directe nous pouvons aussi la réaliser au laboratoire ; mais comme il a déjà été dit, nous n'avons aucune idée exacte sur ce qui existe et sur ce qui se passe au sein de la terre dans les matières lavagènes ou ignées ; nous ignorons complètement comment le *protopétroleum* s'y constitue ou s'y est constitué, ni quelles sont ses propriétés physiques, optiques et chimiques.

Nous savons que dans l'éruption de 1865 à l'île de Santorin, M. F. Fouqué a nettement constaté la présence des hydrocarbures. « J'ai trouvé [2], en effet, dit-il, au sommet de l'île George, non seulement les produits de la première période d'éruption, mais tous ceux des périodes suivantes ; car les gaz combustibles, les carbures d'hydrogène y sont en quantité telle qu'ils y brûlent en formant des flammes de plusieurs mètres de hauteur. »

Voilà des faits, dûment constatés, qui jettent un certain jour sur l'origine si obscure du pétrole, surtout si on les rapproche des observations de MM. Silvestri et Brun. *Ils disent que la nature crée ou a créée du pétrole par voie purement minérale.*

L'activité optique, de certains hydrocarbures contenus dans le pétrole, n'est pas un argument concluant en faveur de la théorie végétale, comme le croit le prof. Walden. Nous n'avons aucun moyen à notre disposition pour prouver l'activité ou la non activité du *protopétroléum* avant son émanation dans les couches sédimentaires. Les théories organiques sont impuissantes à expliquer la présence constatée du pétrole dans les roches éruptives et volcaniques et celle des hydrocarbures dans les produits gazeux qui s'échappent des cratères.

Le pétrole contenu dans les produits volcaniques : laves, cendres, etc., ayant été chauffé à environ 1100° est probablement optiquement inactif (voir plus haut, page 306, l'opinion du Dr Walden). Il y aurait cependant grand intérêt à le vérifier.

Cette origine du pétrole, disons-le, s'est enlisée dans l'abus des hypothèses et des pétitions de principe.

C'est le moment de rappeler un passage d'un discours de mon compatriote Stas. « Toute science à laquelle la mesure, le poids et le calcul ne sont pas applicables, ne peut pas être considérée comme une science exacte ; elle constitue ou un assemblage d'observations sans lien, ou de simples conceptions de l'esprit. »

---

(1) *Chemiker zeitung*, **1906**, p. 714.
(2) A. Jaccard. — *Le pétrole*, p. 27.

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES MATIÈRES ODORANTES

Par M. **Eugène Charabot.**

(*Suite et fin*) (1)

Aldéhydes.

Réaction.

Au point de vue de l'étude des huiles essentielles, la recherche des aldéhydes n'est pas sans importance ; je mentionnerai donc une nouvelle réaction utilisée par M. Conduché (2) pour déceler ces substances. Les aldéhydes, grasses ou aromatiques, se combinent avec l'oxyurée comme l'indique l'équation :

$$R - CHO + CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzHOH \end{cases} = H^2O + R - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - Az} - CO - AzH^2.$$

Parmi les deux oxy-urées isomériques, seule, l'oxy-urée de MM. Francesconi et Parozzani réagit dans ce sens. Pour régénérer les aldéhydes de leurs combinaisons, on les chauffe au bain-marie avec l'acide chlorhydrique.

Les cétones né donnent pas de réaction avec l'oxy-urée.

Préparation.

La question de la préparation des aldéhydes, si importante au point de vue de l'industrie des parfums artificiels, a fait, durant ces dernières années, un très grand pas. D'ingénieuses méthodes ont été inaugurées qui ont permis de préparer soit des aldéhydes nouvelles, soit des aldéhydes connues dans des conditions plus avantageuses que par le passé. Ce sujet a été mis au point avec une très grande compétence par M. L. Bouveault (3). Je me bornerai donc à renvoyer les lecteurs aux publications de ce savant.

Extraction.

Les aldéhydes et les cétones s'unissent à chaud, en solution alcoolique, au bain-marie, à la thiosemicarbazide pour donner des thiosemicarbazones très solubles dans l'alcool, et par conséquent très facilement séparables d'avec l'excès de réactif.

Ces combinaisons réagissent sur divers sels métalliques (sels d'argent, de mercure, de cuivre, etc.), pour former des précipités insolubles gélatineux ou cristallisés qu'il est aisé d'isoler et de décomposer, ensuite soit par l'hydrogène sulfuré en solution dans l'alcool ou dans l'éther soit, par les acides minéraux, soit encore par l'anhydride phtalique, de façon à régénérer l'aldéhyde ou la cétone. Tel est le principe de la méthode proposée par MM. Neuberg et Neimann (4) pour isoler les aldéhydes et les cétones.

Dosage.

Dosage du Citral. — 1. — MM. Kremers et Brandel (5), après une étude critique des divers procédés de dosage du citral, indiquent le mode opératoire suivant : dans une fiole à long col gradué, on verse 5 centimètres cubes d'essence et 25 centimètres cubes de bisulfite de sodium à 30 %, puis on chauffe le mélange pendant une demi-heure au bain-marie, à 60°, en ayant soin d'agiter fréquemment. On laisse ensuite refroidir en imprimant de temps à autre un mouvement de rotation à la fiole, on ajoute enfin de l'eau par petites portions, de façon à amener l'essence dans l'intervalle des graduations. Avec des mélanges renfermant 5 % de citral, les auteurs ont obtenu des nombres variant entre 4 et 4,5 %.

2. — M. Sadtler (6) décrit un procédé basé sur ce que le citral, agité avec une solution de sulfite neutre de sodium, se transforme en acide citral-dihydrosulfonique avec mise en liberté de soude caustique, d'après l'équation :

$$C^9H^{15} - CHO + 2\,SO^3Na^2 + 2\,H^2O = C^9H^{17}(SO^3Na^2)CHO + 2\,NaOH.$$

En titrant la soude caustique formée on obtient un nombre qui permet de calculer la quantité de citral.

Voici le mode opératoire correspondant au cas de l'essence de citron :

On pèse dans une fiole d'Erlenmeyer 5-10 grammes d'essence dont on a préalablement saturé les acides à l'aide de la soude demi-normale ; on ajoute un poids cinq fois plus grand de solution de sul-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars **1907**, p. 157.
(2) Conduché. — *C. R.*, CXL, 434.
(3) L. Bouveault. — *Revue générale des Sciences*, **1905**, p. 370 et *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 1306.
(4) Neuberg et Neimann. — *D. chem. G.*, XXXV, 2049.
(5) Kremers et Brandel. — *Pharm. Review.*, XXII, 15 et 72.
(6) Sadtler. — *Am. Journ. Pharm.*, LXXVI, 84.

fite de soude à 20 %, préalablement neutralisée à la température du bain-marie à l'aide d'acide chlorhydrique demi-normal, en présence de l'acide rosolique comme indicateur.

On chauffe au bain-marie le mélange en ayant soin de l'agiter fréquemment. De temps à autre, on neutralise, au moyen de l'acide chlorhydrique demi-normal, la soude caustique qui apparaît. Lorsque la solution demeure constamment neutre, l'opération est terminée. Il faut, pour cela, une demi-heure environ. Soit p le poids d'essence mis en jeu, n le nombre de centimètres cubes d'acide demi-normal employés ; la proportion de citral pour 100 d'essence sera : $\frac{3,8\,n}{p}$.

Cette méthode présente un grave inconvénient provenant des difficultés de titrage.

3. — Un procédé dû à M. C. Romeo [1] présente le même inconvénient relatif à l'impossibilité de faire un titrage exact. Ce procédé est basé sur la transformation du citral en citral-trihydrotrisulfonate de sodium sous l'action d'une solution de sulfite neutre et de bisulfite de sodium, d'après les équations :

$$C^9H^{15} - CHO + 2\,SO^3Na^2 + SO^3NaH + 2H^2O = C^9H^{17}(SO^3Na)^2 - CHOH\,.\,SO^3Na + 2\,NaOH$$
$$2\,NaOH + 2\,SO^3NaH = 2\,SO^3Na^2 + 2\,H^2O.$$

Il résulte de ces équations que, à une molécule de citral correspondent trois molécules de bisulfite. On fait une solution de 400 grammes de $SO^3Na^2 + 7H^2O$ dans un litre d'eau ; on y ajoute 160 centimètres cubes d'une solution saturée de bisulfite de potassium. On titre ce mélange à l'aide de la potasse demi-normale.

Le dosage s'effectue ensuite en chauffant 25 centimètres cubes de la solution précédente avec 5 centimètres cubes d'essence de citron, puis en déterminant la diminution de l'acidité en faisant usage de l'acide rosolique comme indicateur. On en déduit la teneur en citral.

4. — M. Berté [2] décrit la méthode suivante :

On détermine tout d'abord le pouvoir rotatoire de l'essence. Ensuite on extrait la portion aldéhydique. Pour cela, dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 centimètres cubes, on verse 10 centimètres cubes d'essence et 50 centimètres cubes d'une solution saturée de bisulfite de potassium et l'on surmonte la fiole d'un bouchon traversé par un tube de verre de 50 centimètres de longueur. On agite le mélange de façon à former une émulsion, puis on chauffe au bain-marie bouillant, pendant dix minutes, en agitant fréquemment. On laisse refroidir, on chauffe à nouveau pendant cinq minutes en agitant vigoureusement. Le mélange, après refroidissement, est versé dans un entonnoir à décantation de 100 centimètres cubes. On décante la couche huileuse qu'on lave à deux reprises avec de l'eau distillée et qu'on filtre après dessiccation à l'aide d'un peu de sulfate de soude anhydre. Le produit est alors examiné au polarimètre. Des deux lectures polarimétriques, effectuées à la même température, on déduit la quantité d'aldéhydes contenue dans l'essence.

Si δ est la déviation polarimétrique primitive et δ' la déviation finale, la proportion d'aldéhyde sera donnée par la formule :

$$\frac{100(\delta' - \delta)}{\delta'}.$$

Pour les essences de citron pures, M. Berté a trouvé des nombres variant entre 6,8 et 7,4 %.

Dosage de l'Aldéhyde benzoïque. — Pour doser de petites quantités d'aldéhyde benzoïque, M. Hérissey [3] précipite ce composé par la phénylhydrazine, filtre l'hydrazone, la sèche et la pèse. Cette méthode a été expérimentée avec l'amygdaline de la façon suivante. On a ajouté à un poids connu d'amygdaline 60 centimètres cubes d'eau et assez d'émulsine pour produire le dédoublement complet en 2 ou 3 jours à la température de 15-20°. On a distillé 50 centimètres cubes du mélange et ajouté à ces 50 centimètres cubes, un volume de 50 centimètres cubes d'une solution contenant, pour 100 centimètres cubes, 1 centimètre cube de phénylhydrazine fraîchement distillée, et 0,5 c. c. d'acide acétique cristallisable. On voit que la phénylhydrazine se trouve en grand excès. Après 20-30 minutes de chauffe au bain-marie bouillant, on a filtré dans un creuset de Gooch. Au bout de 12 heures, la phénylhydrazone formée a été lavée avec 20 centimètres cubes d'eau froide et séchée dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

M. Hérissey recommande d'employer, pour le dosage, une quantité de produit telle que son aldéhyde benzoïque fournisse de 0,1 gr. à 0,25 gr. de phénylhydrazone. Le mode opératoire est celui qui vient d'être indiqué pour le produit de dédoublement de l'amygdaline.

Dosage de l'Aldéhyde cinnamique. — Une nouvelle méthode de dosage de l'aldéhyde cinnamique dans l'essence de cannelle a été publiée par M. Hanus [4]. Dans une fiole d'Erlenmeyer, de 250 centimètres cubes, on pèse 0,15-0,20 gr. d'essence de cannelle et l'on verse 85 centimètres cubes d'eau. Puis on ajoute environ 0,3 gr. de semioxamazide en solution dans 15 centimètres cubes d'eau chaude. On agite le mélange pendant 5 minutes et on l'abandonne pendant 24 heures, en ayant soin d'agiter de temps à autre la masse, et cela d'une façon particulièrement fréquente pendant les trois premières heures. Des flocons de semioxamazone se précipitent ; on filtre sur un entonnoir garni d'amiante préalablement séché et taré. On lave à l'eau froide et l'on sèche finalement à 105° jusqu'à poids invariable, ce qui demande 4 ou 5 heures. Soit p le poids de semioxamazone trouvé, soit p' le poids d'essence mis en jeu, la proportion centésimale d'aldéhyde cinnamique sera :

$$\frac{p \times 60,83}{p'}.$$

(1) Romeo. — Un nuovo metodo di determinazione del citral, Messine, **1905**.
(2) Hérissey. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), XXIII, 60.
(3) Berté. — *Chem. and Drugg.*, LXVI, 682.
(4) Hanus. — *Zeitsch. für Unters. der Nahrungs und Genusmittel sowie der Gebrauchsgegenstande*, VI, 817.

Elle se déduit de l'équation chimique suivante :

$$COAzH^2 . COAzH . AzH^2 + C^9H^8O = COAzH^2 . COAzH . Az : CH . CH : CH . C^6H^5 + H^2O.$$

Cette méthode fournit des résultats exacts à 1 % près, ce qui est très suffisant. Il y a avantage à ajouter à l'essence 100 centimètres cubes d'alcool à 95-96° pour faciliter la décantation de l'huile et éviter que l'aldéhyde non attaquée ne soit protégée par les cristaux de semioxamazone (1).

La méthode de M. Hanus est non seulement intéressante à cause de l'exactitude des résultats qu'elle fournit, mais encore parce qu'elle permet de doser l'aldéhyde cinnamique dans la cannelle elle-même. A cet effet l'auteur préconise le mode opératoire suivant :

Dans une fiole d'Erlenmeyer assez grande, on pèse 5-8 grammes de cannelle finement moulue et on ajoute 100 centimètres cubes d'eau. On ferme le vase à l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé de deux ouvertures donnant accès, la première à un tube de verre terminé par une partie étirée, allant au fond de la fiole et amenant de la vapeur d'eau, la seconde à un tube recourbé relié à un réfrigérant. On chauffe jusqu'à ébullition de l'eau et l'on fait alors passer un violent courant de vapeur, en veillant à ce que le tube d'arrivée de la vapeur ne soit pas obstrué. Fréquemment il se produit, au début de l'opération, une mousse abondante, aussi faut-il alors chauffer avec précaution. On recueille les 400 premiers centimètres cubes de liquide qui distillent et on les épuise à trois ou quatre reprises, au moyen de l'éther. On évapore l'éther à la température de 60-70° dans une fiole d'Erlenmeyer et l'on effectue, sur le résidu, le dosage de l'aldéhyde cinnamique comme il a été dit plus haut.

Dosage de la Vanilline. — A l'aide de la m-nitrobenzhydrazide qui, en solution aqueuse, précipite totalement la vanilline, M. J. Hanus (2) dose cette aldéhyde dans les extraits de vanille. Cette méthode est exacte en présence d'autres substances accompagnant la vanilline, à condition que ces substances ne soient pas aldéhydiques, comme le pipéronal, par exemple. Le pipéronal peut se reconnaître à l'aide de l'eau de brome qui donne des aiguilles soyeuses.

Le dosage s'effectue sur des solutions renfermant environ 0,05-0,15 gr. de vanilline. On ajoute une quantité de réactif une fois et demie supérieure à la quantité théorique, soit 0,1-0,25 gr. dans 10 centimètres cubes d'eau chaude. On bouche et on abandonne le mélange pendant 24 heures en agitant de temps à autre. On filtre ensuite, on lave à l'eau froide, on sèche pendant 2 heures à l'étuve, à 100-105°, et l'on pèse. Le produit de condensation a pour formule

$$C^6H^3 \begin{cases} CH = Az - AzH - C^6H^4 . AzO^2 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

On obtient donc la quantité de vanilline en multipliant par 0,4829 le nombre fourni par la pesée.

S'agit-il de déterminer la teneur en vanilline des gousses de vanille, on épuise pendant à peu près 3 heures, au moyen de l'éther (au plus 50 *centimètres cubes*), 3 *grammes environ* de produit. On évapore le dissolvant vers 60° et l'on dissout le résidu dans 50 centimètres cubes d'eau. On fait ensuite la précipitation à l'aide du réactif, tout comme il a été indiqué plus haut. Le produit renferme des corps gras, on le lave donc à trois reprises au moyen de l'éther de pétrole. On filtre cette solution et on lave la vanilline-m-nitrobenzhydrazone à l'éther de pétrole avant de la sécher.

Si l'on a à opérer sur des extraits alcooliques de vanille, il faudra préalablement évaporer l'alcool avec précaution.

Dosage des Aldéhydes en général. — 1. — La méthode de M. Sadtler, décrite à propos du dosage du citral, s'applique aussi aux autres aldéhydes, soit de la série grasse, soit de la série aromatique. L'auteur (3) ajoute qu'elle peut être employée aussi bien dans le cas des aldéhydes saturées que dans celui des aldéhydes non saturées. De plus, un certain nombre de cétones, comme la carvone, réagissent dans les conditions indiquées par l'auteur et donnent des résultats quantitatifs. Mais d'autres cétones, comme le camphre, ne se combinent pas au bisulfite.

M. Sadtler (4) est revenu sur la question du dosage des aldéhydes et des cétones. Il a de nouveau essayé sa méthode pour le dosage du citral, de l'aldéhyde cinnamique, de l'aldéhyde benzoïque, de la vanilline, de la carvone, de la pulégone, de l'aldéhyde formique, du citronnellal, du camphre, de la menthone et de la fenone. Le citral, l'aldéhyde cinnamique, la pulégone et l'aldéhyde formique réagissent sur 2 molécules de sulfite de sodium, l'aldéhyde benzoïque et la vanilline sur 1 molécule, les autres substances énumérées ne réagissent pas.

Pour être sûr qu'il ne se forme plus d'alcali, M. Sadtler prend la précaution de laisser reposer le liquide pendant une nuit. De plus, avant l'addition du sulfite, il neutralise les essences avec une solution alcaline décinormale. La fin de la réaction est marquée par la disparition de l'odeur caractéristique de l'aldéhyde ou de la cétone. L'auteur conclut que la présence de doubles liaisons dans une molécule et leur position par rapport aux groupements fonctionnels aldéhydiques ou cétoniques, de même que l'existence d'un noyau benzénique, influent sur la réaction. Les aldéhydes salicylique, anisique, cuminique, l'héliotropine semblent ne réagir qu'avec une molécule de sulfite neutre de sodium.

Malgré le nouveau travail de M. Sadtler, la méthode de dosage en question continue de donner des résultats incertains à cause des difficultés que présente le titrage du sulfite.

---

(1) Schimmel. — *Bull.*, avril **1904**, 23.
(2) J. Hanus. — *Chem. Centralbl.*, **1906**, I, 89.
(3) Sadtler. — *Journ. Soc. Chem. ind.*, XXIII, 303.
(4) Sadtler. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, XXVII, 1321.

2. — M. H.-E. Burgess [1] indique un mode opératoire d'un emploi assez rapide. Il fait usage d'un ballon de 200 centimètres cubes dont le col porte une graduation de 5 centimètres cubes divisée en dixièmes de centimètre cube ; un tube latéral arrivant jusqu'au fond du ballon permet l'introduction des liquides. On verse dans cet appareil : 5 centimètres cubes d'essence, une solution saturée de sulfite neutre de sodium et deux gouttes de solution de phtaléine du phénol. On agite et l'on chauffe au bain marie, en ayant soin de renouveler fréquemment l'agitation. On neutralise de temps à autre, à l'aide de l'acide acétique au dixième, la soude mise en liberté, et cela, jusqu'à disparition persistante de la coloration rouge On ajoute de l'eau de façon à amener l'essence dans l'intervalle des graduations. La diminution du volume de l'essence, observée après refroidissement et multipliée par 20, donne, en volume, la richesse en aldéhyde ou en cétone.

D'après l'auteur, cette méthode a donné de bons résultats dans le dosage des substances suivantes :

Aldéhydes : Aldéhyde benzoïque, aldéhyde anisique, aldéhyde cinnamique, aldéhyde cuminique, aldéhyde décylique, aldéhyde nonylique, citral, citronnellal.

Cétones : Carvone et pulégone.

Appliqué à l'analyse d'un certain nombre d'essences, le procédé de M. Burgess a fourni les nombres ci-dessous.

Essence de cannelle de Chine : aldéhyde cinnamique : 80 et 85 °/₀.
Essence de cannelle de Ceylan : aldéhyde cinnamique : 68, 72 et 74 °/₀.
Essence de cumin : aldéhyde cuminique : 24 °/₀.
Essence d'aneth : carvone : 50 °/₀.
Essence de menthe crépue : carvone : 62 °/₀.
Essence de carvi : carvone : 55 et 57 °/₀.
Essence d'Hedeoma : pulégone : 16 °/₀.

Si ces essences renferment de faibles proportions d'aldéhydes ou de cétones, comme c'est le cas pour les essences de citron, de cédrat, de limette, d'orange, etc., M. Burgess recommande de concentrer préalablement le produit. Pour cela, opérant sur 100 centimètres cubes d'essence, on distille dans un bon vide les 90 premiers centimètres cubes et l'on entraîne le résidu au moyen d'un courant de vapeur d'eau. On pèse le produit qui passe ainsi à la distillation, et on y dose l'aldéhyde par le procédé décrit plus haut. Les pertes sont assez notables lorsque l'application de la méthode exige une concentration préalable de l'essence.

Soumise à un contrôle [2], la méthode de M. Burgess a donné de bons résultats dans le cas de la carvone, ce qu'il est intéressant de noter car, jusqu'ici, on ne savait pas doser exactement cette cétone. Dans le cas de la pulégone, les résultats paraissent aussi satisfaisants, mais la réaction débute d'une façon lente. Des nombres suffisamment exacts ont été obtenus avec le citral et l'aldéhyde cinnamique. Dans le cas du citronnellal, le procédé est plus difficilement applicable, cependant on réussit à dissoudre l'aldéhyde en chauffant longtemps et ajoutant de temps à autre de l'acide acétique sans attendre chaque fois la coloration rouge. L'emploi de la méthode pour le dosage des aldéhydes benzoïque, anisique, cuminique semble encore donner des résultats incertains.

I. — Aldéhydes terpéniques

Parmi les aldéhydes contenues dans les huiles essentielles, il en est qui appartiennent à ce groupe de corps à physionomie si spéciale que l'on désigne sous le nom de composés terpéniques. Elles possèdent une chaîne ouverte dans laquelle on voit figurer une ou deux doubles liaisons.

Le *citral*, $C^{10}H^{16}O$, qui est une des aldéhydes terpéniques les plus répandues, a été récemment signalé dans un certain nombre d'essences, et ainsi se prolonge la série déjà longue des végétaux produisant ce corps. Je mentionnerai, dans cet ordre d'idées, les essences de *Calyptranthes paniculata* Ruiz et Pav., d'*Andropogon schænanthus* de la Nouvelle Calédonie, de gingembre, de *Magnolia kobus* D. C., de *Leptospermum liversidgei*, de petit grain citronnier, de rameaux d'oranger à fruits doux, de *Tethranthera polyantha* var. citrata Nees.

Un *isomère du citral* a été signalé dans l'essence de lemon grass.

Le *citronnellal*, $C^{10}H^{18}O$, que l'on rencontre généralement sous la forme dextrogyre, a été isolé pour la première fois avec un pouvoir rotatoire gauche d'une essence dont l'origine botanique est encore inconnue.

Je mentionnerai encore une aldéhyde : l'*aromadendral*, $C^{9}H^{12}O$, que l'on trouve dans de nombreuses essences d'eucalyptus, tout en faisant remarquer que son étude n'a pas encore été poussée assez loin pour permettre de savoir si ce corps possède ou non des liens de parenté avec les composés de la série terpénique.

Citral, $C^{10}H^{16}O$ *et Citronnellal*, $C^{10}H^{18}O$.

Essence de Lemon grass (*Andropogon citratus* D. C.). — M. Dœbner avait prévu l'existence, dans l'essence de lemon grass, d'un *isomère du citral*, de nature aldéhydique. L'existence de cette seconde aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ a été récemment démontrée. On a pu isoler en même temps une faible proportion d'*aldéhyde décylique normale*. Ces constituants viennent donc s'ajouter à la liste de ceux déjà connus, à savoir : *citral*, *citronnellal*, *méthylheptènone*, *géraniol*, *linalol* (?), *dipentène*, *limonène* (?) [3].

Essence de Verveine (*Verbena triphylla* L.). — Les constituants connus de l'essence de verveine étaient : le *myrcène*, le *citral*, la *verbénone*. M. Theulier [4] y a décelé en outre le *géraniol*.

---

(1) H. E. Burgess. — *The Analyst.*, XXIX, 78. — (2) Schimmel. — *Bull.*, avril **1905**, 106.
(3) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1905**, 46. — (4) Theulier. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXVII, 1113.

Essence d'Andropogon schœnanthus de la Nouvelle Calédonie. — Tandis que l'essence d'*Andropogoschœnanthus* des Indes Orientales est formée principalement de géraniol, un échantillon d'essence provenant de la même plante poussant à la Nouvelle Calédonie, que j'ai eu l'occasion d'examiner, renfermait 43 % de *citral*, 7 % de *citronnellal*, 5,5 % d'éthers et 10,2 % d'alcool libre (1).

Essence de Leptospermum liversidgei. — MM. R.-T. Baker et H.-G. Smith (2) ont étudié l'essence extraite des feuilles et des tiges de *Leptospermum liversidgei*, espèce nouvelle qu'ils décrivent. Cette essence contient : du *pinène droit* (environ 25 %), du *citral* (35 %), 5,4 % d'éther, 9,7 % d'alcool libre, des sesquiterpènes.

Essence de Citron (Citrus limonum Risso). — Des études relativement récentes ont montré que l'essence de citron renferme du *camphène gauche*, de la *méthylhepténone*, du *terpinéol* fusible à 35° (3). MM. Burgess et Page (4) ont rencontré, dans cette essence, du *limène*, sesquiterpène de l'essence de limette et de l'*octylène*.

Enfin, M. Schmidt (5) a complété l'étude du *citroptène* et démontré que ce corps est une dioxycoumarine diméthylée :

CH ═══ CH
CH^3O ⟨ ⟩ O — CO
OCH^3

Ajoutons que, antérieurement aux recherches mentionnées ici, on avait signalé dans l'essence de citron les principes suivants : *cymène, pinène gauche, limonène droit, géraniol, éthers acétiques du linalol gauche et du géraniol, anthranilate de méthyle, aldéhydes nonylique et octylique, citral, citronnellal, méthylhepténone.*

Essence de petit grain citronnier.— M. G. Litterer (6) a montré que cette essence renferme du *camphène* (?), du *limonène*, du *linalol* (?), du *géraniol* (éthers 10,5 %, alcools libres 11,2 %), en plus du *citral* qui avait été signalé antérieurement et qui y est contenu à la dose de 24 %.

2. — Aldéhydes non terpéniques

Nombreuses sont les aldéhydes non terpéniques existant dans les essences et, en particulier, celles qui ont été mentionnées au cours de ces dernières années.

Dans les travaux récents sur les huiles essentielles, mention est faite d'un certain nombre d'aldéhydes appartenant à la série grasse :

L'*aldéhyde formique* que l'on trouve dans l'essence d'Apopine, l'*aldéhyde valérique* qui paraît exister dans l'essence de lavande, l'*aldéhyde octylique*, signalée dans l'essence de citron, l'*aldéhyde nonylique* contenue en même temps dans les essences de citron, de cannelle de Ceylan et de rose, l'*aldéhyde décylique* que l'on a signalée, il y a peu de temps, dans les essences de cassie, de lemon grass, de néroli, d'orange douce, d'aiguilles de sapin (?), l'*aldéhyde laurique* mentionnée dans l'essence d'aiguilles de sapin, l'*aldéhyde myristique*, signalée tout récemment dans l'essence d'*Ocotea usabarensis* Engl., enfin, servant de terme de passage entre la série grasse et la série aromatique, le *furfurol*, que l'on a trouvé, dans l'espace de quelques années, dans les essences d'ambrette, de café, de cannelle de Ceylan, de carvi, de cyprès, de girofle, de lavande, de petit grain, de santal des Indes Occidentales, de vétiver.

Il est question également, dans les publications qui ont vu le jour durant ces dernières années, de quelques aldéhydes de la série aromatique :

A la liste des essences contenant de l'*aldéhyde benzoïque*, il convient d'ajouter celles de cannelle de Ceylan, de cassie, de patchouli. L'*aldéhyde cuminique* a été mentionnée en 1904, dans l'essence de boldo, et en 1902 dans l'essence de cannelle de Ceylan. L'essence de fenouil d'eau renferme une aldéhyde, le *phellandral*, $C^{10}H^{16}O$, qui paraît être de l'aldéhyde tétrahydrocuminique. On sait quel rôle important joue l'*aldéhyde cinnamique* dans les essences de cannelle ; ce corps a été signalé aussi dans l'essence de patchouli. A côté de l'aldéhyde cinnamique on a trouvé, dans la cannelle de Ceylan, une autre aldéhyde qui est très probablement l'*aldéhyde hydrocinnamique*. Enfin, je citerai encore l'*aldéhyde anisique*, constituant de l'essence de cassie et l'*aldéhyde asarique*, qui fait partie des principes odorants de l'essence de calamus.

Aldéhyde benzoïque, C^7H^6O.

On sait que l'essence d'amandes amères prend naissance par hydrolyse d'un glucoside, l'amygdaline. Il se forme du glucose, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique.

Récemment. un certain nombre de plantes ont été signalées dans lesquelles se produisent de semblables dédoublements.

M. Guignard (7) a pu retirer de l'acide cyanhydrique du sureau noir (*Sambucus nigra* L.). Il a examiné deux autres espèces : le sureau de montagne (*Sambucus racemosa* L.) et le sureau en herbe (*S. Ebulus* L.). La première n'a pas donné de résultats. Quant à la seconde, elle renferme le principe cyanogénétique, mais en proportion relativement faible.

Tandis que M. Treub a trouvé dans le *Pangium edule* et le *Phaseolus lunatus* de l'acide cyanhydrique à l'état libre et à l'état de glucoside, M. Guignard n'a rencontré dans le sureau que de l'acide cyanhydrique à l'état de combinaison. Celle-ci est différente de l'amygdaline des amandes et de la phaséolunatine du *Phaseolus lunatus*. Ces deux composés sont eux-mêmes différents de la lotusine du *Lotus arabicus* et de la dhurrine du *Sorghum vulgare*.

---

(1) E. Charabot. — *L'agriculture pratique des pays chauds*, **1904**, p. 94.
(2) R. T. Baker et H. G. Smith. — *Journ. of the roy. Soc. of N. S. Wales*, XXXIX, 124.
(3) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1902**, 35. — (4) Burgess et Page. — *Chem. Soc.*, LXXXV, 414, 1327.
(5) Schmidt. — *Arch. der Pharm.*, CCXLII, 288. — (6) G. Litterer. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXIII, 1081.
(7) Guignard. — *C. R.*, CXLI, 17.

Le glucoside du sureau est dédoublé par une enzyme se comportant comme une émulsine.

La présence du glucoside cyanhydrique dans le sureau noir a été démontrée par MM. E. Bourquelot et E. Danjou (1) qui ont constaté, en même temps, que le dédoublement de cette substance donne naissance à une aldéhyde.

MM. L. Guignard et J. Houdas (2) ont démontré que cette aldéhyde est l'*aldéhyde benzoïque*.

Le groseillier rouge commun (*Ribes rubrum* L.) a donné à M. Guignard (3) des résultats en tous points analogues à ceux fournis par le sureau noir.

Le groseillier à fleurs jaunes (*Ribes aureum* Pursh) contient aussi du glucoside cyanogénétique. D'autres espèces n'en renferment pas, tout en contenant l'enzyme susceptible de le dédoubler. Il y a, au point de vue qui nous occupe, une grande analogie entre les diverses espèces de groseilliers et les sureaux.

Dans la note de MM. Bourquelot et Danjou, mentionnée plus haut, il était dit que le glucoside cyanhydrique du sureau devait être un corps lévogyre, très voisin de l'amygdaline, sinon l'amygdaline elle-même. Ces mêmes auteurs (4) ont isolé le glucoside en question et constaté qu'il s'agit d'un corps nouveau auquel ils donnent le nom de *sambunigrine*. La sambunigrine a pour formule $C^{14}H^{17}AzO^6$. Elle est hydrolysée par l'émulsine en donnant du glucose, de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque.

Toujours dans le même ordre d'idées, M. H. Hérissey (5) est parvenu à isoler le glucoside cyanhydrique des feuilles de laurier-cerise. Il lui donne le nom de *prulaurasine*. L'émulsine dédouble ce composé en glucose, acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque, d'après l'équation :

$$C^{14}H^{17}AzO^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + HCAz + C^6H^5 . CHO.$$

Dans une intéressante note, M. L. Guignard (6) revient sur la question de la formation et des variations quantitatives du principe cyanogénique du sureau noir.

M. K. Jouck (7) a retiré de l'écorce du *Prunus padus* L. et des feuilles du laurier-cerise (en ce qui concerne ce dernier cas, voir plus haut le travail de M. Hérissey) les glucosides se dédoublant en glucose, acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque.

Dans un travail plus récent, M. Guignard (8) a doublé le nombre des espèces à acide cyanhydrique déjà connues, chez les Rosacées, dans les deux tribus des Pirées et des Spiréées. Parmi les organes végétatifs de ces plantes, ce sont presque toujours les feuilles qui fournissent la proportion la plus élevée d'acide cyanhydrique et, dans certains cas, cette proportion atteint presque celle que l'on obtient avec les feuilles du laurier-cerise.

Aldéhyde cinnamique, C^9H^8O.

MM. Ph. Barbier et G. Leser (9) décrivent un procédé permettant de transformer l'aldéhyde cinnamique en alcool correspondant. Au lieu de réduire l'aldéhyde elle-même, les auteurs soumettent à l'action hydrogénante son dérivé diacétique, dans lequel les aptitudes réactionnelles du groupement fonctionnel sont fortement modifiées.

Cétones

Extraction.

J'ai indiqué, à propos des aldéhydes, une nouvelle méthode d'extraction de ces substances, méthode qui s'applique également à la séparation des cétones terpéniques d'avec les autres principes qui les accompagnent dans les huiles essentielles.

Dosage.

Il est intéressant de rappeler ici que la méthode de M. Burgess, décrite à propos du dosage des aldéhydes, s'applique aussi aux cétones, ou du moins à certaines cétones. Elle a donné de bons résultats pour le dosage de la *carvone* et de la *pulégone*.

I. — Cétones terpéniques.

Contrairement à ce qui se présente dans le cas des aldéhydes, les travaux récents sur les huiles essentielles font mention, en ce qui concerne les cétones, d'un nombre de représentants plus grand dans la série terpénique que hors de cette série.

La *méthylhepténone*,

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C} = CH - CH^2 - CH^2 - CO - CH^3 \end{array}$$

dérivé du citral, se trouve dans un certain nombre d'huiles essentielles à côté de cette aldéhyde ou de l'alcool correspondant, le géraniol. Durant ces derniers temps, sa présence a été démontrée dans les essences de citron, de linaloé, de palma rosa (l'identification se fait aisément à l'aide de la semicarbazone dont le point de fusion est 135°).

L'essence de feuilles de laurier de Californie (*Umbellularia californica*) contient, entre autres constituants une cétone, l'*umbellulone*, $C^{10}H^{14}O$, isomérique avec la carvone. Cette cétone, comme constituant principal de l'essence, sera étudiée d'une façon plus complète dans ce qui suivra.

(1) Bourquelot et Danjou. — *C. R.*, CXLI, 59. — (2) Guignard et Houdas. — *C. R.*, CXLI, 236.
(3) Guignard. — *C. R.*, CXLI, 448. — (4) Bourquelot et Danjou. — *C. R*, CXLI, 598.
(5) Hérissey. — *C. R.*, CXLI, 959. — (6) Guignard. — *C. R.*, CXLI, 1193.
(7) Jouck. — *Arch. der Pharm.*, CCXLIII, 421. — (8) Guignard. — *C. R*, CXLIII, 451.
(9) Barbier et Leser. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXIII, 858.

La *carvone*, $C^{10}H^{14}O$, a été rencontrée depuis peu dans l'essence extraite de l'herbe d'aneth et aussi, sous forme inactive, dans l'essence de ginger grass.

Un récent travail a montré que, à côté de la carvone, se trouve, dans l'essence de carvi, la *dihydrocarvone*, $C^{10}H^{16}O$. Les cétones terpéniques de la formule $C^{10}H^{16}O$ sont d'ailleurs assez nombreuses ; la série s'en est accrue encore d'une unité, par suite de la découverte de la *verbénone* dans l'essence de verveine. Au surplus, bon nombre d'autres isomères connus se trouvent mentionnés dans les comptes rendus récents d'analyses d'huiles essentielles : la *pulégone* a été reconnue dans les essences de *Bystropogon origanifolius* L'Hérit., de *Calamintha nepata*, de menthe poivrée de Java (*Mentha javanica* Bl.) ; la *thuyone* paraît exister dans l'essence d'armoise du Japon (*Artemisia vulgaris* L.) dont le constituant principal est le cinéol ; le *camphre* est le constituant principal de l'essence d'*Ocymum canum*, on l'a signalé récemment dans les essences de *Lavandula stœchas* L., de sauge à grosses feuilles, d'*Artemisia herba* ; la *menthone* $C^{10}H^{18}O$, accompagne la pulégone dans les essences de *Bystropogon origanifolius*, de *Calamintha nepata*, de menthe pouliot ; un grand nombre d'essences d'eucalyptus contiennent une cétone $C^{10}H^{18}O$ à odeur de menthe, la *pipéritone*.

Il existe dans l'essence de cassie une *cétone à odeur de violette* qui pourrait bien être identique ou analogue à la β-ionone.

Umbellulone, $C^{10}H^{14}O$.

Cette cétone qui, aussi bien au point de vue quantitatif que par son odeur piquante caractéristique, se manifeste comme le constituant principal de l'essence de feuilles de laurier de Californie, a été signalée et étudiée par MM. Fr. B. Power et Fr. H. Lees (1) et par Fr. H. Lees (2).

L'umbellulone ne réagit pas sur la solution de bisulfite. Elle fixe deux atomes de brome et donne, avec la semicarbazide, une combinaison fusible à 217° décomposable à l'ébullition par les acides minéraux dilués avec régénération d'umbellulone. Cette cétone ainsi purifiée distille à 219-220° sous 749 millimètres.

Avec l'hydroxylamine, l'umbellulone fournit une combinaison qui se présente sous la forme d'une masse amorphe légèrement verte.

Avec la semicarbazide et l'hydroxylamine, la réaction s'effectue comme il a été observé par MM. Harries, Tiemann, Rupe et Schlochoff dans le cas de certaines cétones non saturées possédant la double liaison en position α-β par rapport au groupement cétonique. L'action du brome montrant qu'il n'existe dans la molécule du corps qu'une seule double liaison, M. Lees conclut qu'il s'agit d'une cétone cyclique α-β non saturée à double chaîne fermée. Le bromure d'umbellulone, chauffé sous pression réduite, donne naissance à une cétone bromée non saturée $C^{10}H^{13}OBr$ et à une dibromodihydro-umbellulone, $C^{10}H^{14}OBr^{2}$, fusible à 119-119°,5. La première est réduite par le zinc et l'acide acétique avec formation d'une cétone saturée $C^{10}H^{16}O$, bouillant à 214-217°. Quant à la dibromodihydro-umbellulone, elle ne perd par ce traitement qu'un atome de brome en donnant la bromodihydro-umbellulone fusible à 58-59°. Mais celle-ci peut être réduite par le sodium et l'alcool, pour donner le tétrahydro-umbellulol, $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 207-208° et possédant une odeur rappelant à la fois le camphre et le bornéol.

Par oxydation au moyen du permanganate, l'umbellulone fournit une lactone, $C^{9}H^{12}O^{2}$.

Essence de feuilles de Laurier de Californie (*Umbellularia californica* Nuttall). — Le travail de MM. Power et Lees mentionné plus haut a montré que cette essence renferme : des traces d'*acide formique* et d'acides gras supérieurs, 1,7 % d'*eugénol*, du *pinène gauche* (6 %), du *cinéol* (20 %), du *méthyleugénol* (10 %), de petites quantités de *safrol*, enfin une proportion très abondante d'*umbellulone* (la fraction 217-222° qui contient principalement cette cétone forme les 60 centièmes de l'essence).

Carvone, $C^{10}H^{14}O$.

MM. O. Wallach et H. Köhler (3) discutent la formule

```
        CH3
         |
         C
       //  \
    HC       CO
    |        |
   H2C       CH
      \    /    CH3
      CH — C <
                CH3
```

attribuée par M. von Baeyer à l'*eucarvone* et proposent de représenter ce corps par le schéma heptagonal :

```
          CH3
           |
           C
         //  \
      HC      CO
      |       |
      HC      CH2
      ||      |    CH3
      HC ——— C <
                   CH3
```

Par hydrogénation de la carvone à l'aide du procédé de MM. Sabatier et Senderens, MM. Haller et Martine (4) ont obtenu un mélange de dihydrocarvéols.

Essence de Carvi (*Carum carvi L.*) — Aux composés déjà signalés dans l'essence de carvi, c'est-à-dire : *limonène droit*, *alcool méthylique*, *aldéhyde éthylique*, *furfurol*, *diacétyle*, *carvone droite*, il y a lieu d'ajouter les suivants :

1° Une petite quantité d'une base non encore déterminée ;

(1) Power et Lees. — *Journ. chem. Soc.*, LXXXV, 629. — (2) Lees. — *Journ. chem. Soc.*, LXXXV, 639.
(3) O. Wallach et H. Köhler. — *Ann. Chem.*, CCCXXXIX, 94.
(4) Haller et Martine. — *C. R.*, CXL, 1302.

2° De la *dihydrocarvone* (oxime fusible à 89°, dibromure fusible à 69°,5-70°,5) ;
3° Du *dihydrocarvéol* [1].

Essence d'Aneth (*Anethum graveolens* L.). — Une essence d'aneth d'Espagne, extraite de l'herbe seule, renfermait de notables proportions de *phellandrène*, environ 16 % de *carvone* et de l'*apiol d'aneth* signalé par MM. Ciamician et Silber dans l'essence d'aneth des Indes orientales (*Anethum Sowa* D. C.). L'essence extraite des fruits ne renfermait pas de phellandrène [2].

Pulégone, $C^{10}H^{16}O$.

La pulégone et la menthone possèdent des structures analogues, mais la dernière de ces substances est saturée et diffère de la première par deux atomes d'hydrogène en plus. Ces relations se sont trouvées justifiées par la transformation de la pulégone en menthone par hydrogénation. MM. Haller et Martine [3], dans le but d'éviter, lors de la réduction de la pulégone, la formation de produits résineux, ont appliqué à cette cétone la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens. Ils ont réussi, suivant les conditions de l'expérience, à fixer 2 ou 4 atomes d'hydrogène. Dans le premier cas, ils ont obtenu une ou plusieurs cétones saturées correspondant aux diverses menthones (pulégomenthones) et, dans le second cas, un mélange de menthols (pulégomenthols). Le mélange de menthols renferme : 1° un alcool identique au menthol naturel (point de fusion : 43-44°) ; 2° un pulégomenthol α (point de fusion : 84-85°) ; 3° un pulégomenthol-β qui se présente sous la forme d'un liquide sirupeux.

Essence de Bystropogon origanifolius L'Hérit. — Cette esssence, fournie par un arbrisseau des îles Canaries, rappelle par son odeur l'essence de menthe pouliot. Elle renferme effectivement des proportions notables de *pulégone*, en même temps qu'une certaine quantité de *menthone* et un peu de *limonène* [4].

Essence de Calamintha nepeta. — Cette essence a été étudiée par Genvresse et Chablay [5] qui y ont signalé la présence du *pinène gauche*, de la *pulégone* et d'une cétone à laquelle ils ont donné le nom de calaminthone. En réalité, il vient d'être démontré que la calaminthone est un mélange de pulégone et de *menthone* [6].

Essence de Menthe poivrée de Java (*Mentha javanica* Bl.). — Cette essence renferme une proportion considérable de *pulégone* et peu ou pas du tout de menthol et de menthone [7].

Thuyone, $C^{10}H^{16}O$.

Pour la thuyone, trois formules sont défendables, la première proposée par M. Semmler, la seconde par M. Fromm, la troisième par M. Kondakow :

```
       CH³                      CH³                      CH³
        |                        |                        |
       CH                       CH                       CH
    HC/  \CO                 HC/  \CO               H²C/  \CO
    H²C\  /CH²               H²C\  /CH               HC\  /CH²
        C                        CH                      CH
        |                        |                        |
       CH                       CH                        C
      /  \                     /  \                      /  \
   CH³    CH³               CH³    CH³                CH³    CH³
```

M. Semmler [8] donne de nouveaux arguments en faveur de sa formule.

En hydrogénant la thuyone par le procédé de MM. Sabatier et Senderens, MM. Haller et Martine [9] ont obtenu du thuyol.

Pendant longtemps la question de l'identité des thuyones de diverses origines fut controversée. M. Wallach [10] a démontré récemment que si ces corps sont identiques au point de vue chimique, il n'en est pas de même au point de vue physique.

Il existe, d'après ce savant, deux ou peut-être même trois formes isomériques physiques.

L'essence de thuya renferme surtout de l'α-thuyone, l'essence de tanaisie de la β-thuyone. Quant à l'essence d'absinthe, elle est riche en β-thuyone, mais renferme aussi l'isomère α.

Un mélange d'α et de β-thuyone forme la partie cétonique des essences d'armoise et de sauge. Ces isomères peuvent être séparés et identifiés par cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones dans l'alcool méthylique.

L'*α-thuyone*, qui est lévogyre, donne deux semicarbazones : l'une d'elles, cristallisée et dextrogyre, fond à 186-188° ; l'autre, amorphe et également dextrogyre, fond à 110° environ. L'α-thuyone régénérée au moyen de l'anhydride phtalique possède les caractères suivants : point d'ébullition 200-210° ; densité = 0,912 ; n_D = 1,4503 à 22° ; $[\alpha]_D$ = — 10°,23.

(1) Schimmel. — *Bull*., avril **1905**, 22. — (2) Schimmel. — *Bull.*, avril **1903**, 11.
(3) Haller et Martine. — *C. R.*, CXL, 1298. — (4) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1902**, 81.
(5) Genvresse et Chablay. — *C. R.*, CXXXVI, 387. — (6) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1906**.
(7) Van der Wieler. — *Apoth. Zeit.*, XIX, 930. — (8) Semmler. *D. chem. G.*, XXXVI, 4367.
(9) Haller et Martine. — *C. R.* CXL, 1303. — (10) Wallach. — *Ann. Chem.*, CCCXXXVI, 247.

L'oxime obtenue en évitant l'emploi d'un excès d'alcali est liquide et lévogyre.

La potasse alcoolique, l'acide formique et l'acide sulfurique en solution alcoolique la convertissent partiellement, à chaud, en β-thuyone. Transformant l'α-thuyone en thuyol, puis oxydant celui-ci on tombe sur la β-thuyone.

La β-*thuyone* est dextrogyre. Sa semicarbazone est aussi dextrogyre ; elle fond à 174-176°, et peut être facilement convertie en une autre forme fusible à 170-172°. La β-thuyone peut être transformée partiellement en α-thuyone à l'aide de la potasse alcoolique.

Régénérée, la β-thuyone a, comme pouvoir rotatoire spécifique, + 76°,16. Son oxime fond à 54-55°. Elle est dextrogyre.

Essence de Thuya (*Thuya occidentalis* L.). — M. Wallach [1] a constaté que la *fenone gauche* extraite de l'essence de thuya renferme du *camphre*. En examinant l'essence elle-même il y a constaté, en outre, la présence du *bornéol gauche*. Indépendamment de ces principes mentionnés ci-dessus, je rappelle que l'huile essentielle en question renferme du *pinène droit* et de la *thuyone droite*.

Essence de Sauge (*Salvia officinalis* L.). — L'essence de sauge ordinaire renferme, d'après M. Wallach [2], à côté de l'*α-thuyone droite*, une quantité prédominante de β-*thuyone droite*.

Fenone, $C^{10}H^{16}O$.

La semicarbazone de la fenone n'avait pu être obtenue jusqu'à ces derniers temps. M. Wallach [3] est parvenu à la préparer de la façon suivante : On dissout dans 20 grammes d'eau, 10 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 10 grammes d'acétate de sodium ; on ajoute ensuite une solution de 10 grammes de fenone dans l'alcool. Après un repos de deux semaines au moins, on fait passer un courant de vapeur d'eau et l'on obtient, comme résidu, la semicarbazone (45-50 $^0/_0$ du poids de fenone employé). Cette semicarbazone est soluble dans l'alcool méthylique et dans l'eau chaude. Elle cristallise dans l'alcool étendu et fond à 182-183°. Le mélange racémique des semicarbazones correspondant aux fenones droite et gauche fond à 172-173°.

Le problème de la *séparation du camphre et de la fenone* peut être résolu en tenant compte de la transformation facile du camphre en semicarbazone, contrairement à ce qui a lieu pour la fenone. Et ce problème n'est pas sans intérêt puisque l'on vient de voir précisément que les deux cétones coexistent dans l'essence de thuya.

M. F.-W. Semmler [4] combat la formule :

```
H²C ——— CH ——— CO
 |       |       |
 |  CH³ — C — CH³|
 |       |       |
H²C ——— CH ——— CH — CH³
```

proposée par M. Wallach [5] pour la fenone, et assigne à ce corps la formule :

```
                        CH³
H²C ——— CH ——— C <
 |       |          CH³
 |      CH²     |
 |       |      |
H²C ——— C ——— CO
         |
        CH³
```

Essence de Fenouil (*Anethum Fœniculum* L.). — Dans l'essence de fenouil avaient été caractérisés les principes suivants : la *fenone*, l'*anéthol*, l'*estragol*, le *pinène droit*, le *dipentène*, la *cétone anisique* (?), l'*aldéhyde anisique* et l'*acide anisique*. M. Tardy y avait en outre signalé la présence, entre autres principes, du cymène ; ce fait n'a pas été confirmé, tandis qu'a été confirmée, celle du pinène, du dipentène, du phellandrène, qui se trouve sous forme d'*α-phellandrène*, et démontrée celle du *camphène*.

Camphre, $C^{10}H^{16}O$.

La synthèse totale du camphre, résultat en vue duquel avaient été effectuées tant de recherches méticuleuses, a été réalisée.

M. Haller [6] avait effectué le passage de l'acide camphorique au camphre, de sorte que le problème de la reproduction synthétique de cette cétone se trouvait ramené à celui de la synthèse de l'acide camphorique. Cette question a reçu une solution. M. Komppa [7] a fait la synthèse totale de l'acide camphorique. Il a condensé l'acide ββ-diméthylglutarique avec l'éther oxalique pour obtenir l'acide dicétoapocamphorique, qui, par méthylation, donne l'acide dicétocamphorique.

En réduisant celui-ci, M. Komppa a obtenu l'acide dioxycamphorique qu'il a chauffé avec l'acide iodhydrique. L'acide déhydrocamphorique obtenu fixe l'acide bromhydrique et le dérivé qui prend naissance donne, sous l'influence du zinc et de l'acide acide acétique, l'acide mésocamphorique.

Essence de Camphre (*Laurus camphora* L.). — L'essence de camphre renferme de l'*acide caprylique*, un acide $C^9H^{16}O^2$ paraissant appartenir à la série oléique et aussi du *bornéol* [8].

M. Zadig Malmœ [9] démontre plus rigoureusement que cela n'avait été fait antérieurement, la présence du *terpinéol gauche*, du *camphène* et du *cinéol*.

Ces corps viennent continuer la liste des constituants de l'essence de camphre antérieurement carac-

(1) Wallach. — *Nach. K. Ges. Wiss.*, Gœttingen, **1905**, I, 11.
(2) Wallach. — *Nach. K. Ges. Wiss.*, Gœttingen, **1905**, I, 1. — (3) Wallach. — *Loc. cit.*, 6.
(4) F.-W. Semmler. — *Chem. Zeit.*, XXIX, 1313. — (5) Wallach. — *Ann. Chem.*, CCC, 319.
(6) Haller. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XV, 984. — (7) Komppa. — *D. chem. G.*, XXXVI, 4332.
(8) Schimmel. — *Bull.*, octobre **1902**, 22 ; avril **1904**, 20. — (9) Z. Malmœ, voir Schimmel. — *Bull.*, octobre **1903**, 17.

térisés, à savoir : *pinène droit, phellandrène, dipentène, camphre, eugénol, carvacrol, safrol, aldéhyde, acétique*.

Essence d'Apopine. — Cette essence est fournie par un arbre non encore déterminé botaniquement. Son nom rappelle simplement le lieu de production situé dans l'île Formose. Elle a été étudiée par M. Keimazu (1) y a caractérisé : le *pinène droit*, le *dipentène*, l'*aldéhyde formique*, le *camphre*, le *cinéol*, l'*eugénol*, le *safrol*, et un nouvel alcool terpénique, l'*apopinol*, $C^{10}H^{18}O$. Cet alcool donne du citral par oxydation. Il a beaucoup d'analogie avec le linalol, mais en diffère par certains caractères et paraît plutôt se rapprocher de la série du géraniol et de nérol. Les arguments que donne l'auteur pour distinguer cet alcool du linalol ne sont pas trop probants et, tenant compte de ses propriétés générales, on serait bien tenté de ne pas partager l'opinion de M. Keimazu.

Essence d'Ocymum canum Sims. — J'ai eu l'occasion d'étudier cette essence originaire de Mayotte et de constater qu'elle est formée en majeure partie de *camphre* (2).

Essence Sauge a grosses feuilles. — Cette essence ne renferme pas trace de thuyone, mais bien une proportion importante de *camphre gauche*, du *pinène* et du *cinéol* (3).

Cétone de la Cassie.

Essence de Cassie. — On doit à M. Walbaum (4) une étude chimique complète de l'essence de cassie véritable (*Acacia Farnesiana* Willd.) et de l'essence de cassie romaine (*Acacia cavenia* Hook). Ces essences ont été extraites des pommades au moyen de l'alcool et rectifiées au moyen de la vapeur d'eau.

L'essence d'*Acacia Farnesiana* renferme les substances suivante : *alcool benzylique, géraniol, linalol, farnésol*, $C^{15}H^{26}O$, *aldéhyde benzoïque, aldéhyde cuminique, aldéhyde décylique, aldéhyde anisique, paracrésol, salicylate de méthyle*, une *cétone à odeur de violette* qui peut être identique avec la β-ionone, enfin une *cétone* à odeur de menthe. Cette essence, contrairement à ce qui a lieu pour l'essence de cassie romaine, ne contient pas d'eugénol.

L'essence d'*Acacia cavenia* est formée des principes suivants : *alcool benzylique, géraniol*, probablement *linalol, aldéhyde benzoïque, aldéhyde décylique* (?), *aldéhyde anisique, eugénol, méthyleugénol, salicylate de méthyle, acide salicylique, cétone à odeur de violette*, un acide liquide inconnu. Les phénols (l'eugénol principalement) constituent environ les 50 % de l'essence d'*Acacia cavenia* ; le salicylate de méthyle y est contenu à la dose de 8 %.

2. — Cétones non terpéniques

Les études récentes sur les huiles essentielles ont conduit à signaler, chez un certain nombre de celles-ci, la présence de plusieurs cétones n'appartenant pas au groupe des composés terpéniques : L'*acétone* a été mentionnée comme constituant de l'essence de cèdre de l'Atlas, l'*amylcétone* existe dans l'essence de lavande, la *méthylamylcétone* dans l'essence de cannelle de Ceylan et dans l'essence de girofle, la *méthylheptylcétone* se trouve dans l'essence de girofle et accompagne la méthylnonylcétone dans l'essence de rue, le *diacétyle*, $CH^3 - CO - CO - CH^3$, est un des principes constitutifs des essences de carvi, de santal des Indes occidentales, de vétiver.

Il y a lieu de mentionner encore deux cétones, la *jasmone*, $C^{11}H^{16}O$ de l'essence de jasmin et la *muscone*, $C^{15}H^{28}O$ ou $C^{16}H^{30}O$, dont les caractères ne sont pas suffisamment connus pour savoir s'il y a lieu de les comprendre dans la série terpénique ou bien, au contraire, de les classer hors de cette série. Leur composition, cependant, paraît devoir les écarter du groupe terpénique.

Méthylheptylcetone, $C^9H^{18}O$ *et méthylnonylcétone*, $C^{11}H^{22}O$.

Essence de Rue (*Ruta graveolens* L.). — MM. Power et Lees (5) ont étudié une huile essentielle de rue, vraisemblablement d'origine italienne. Les constituants suivants y ont été caractérisés : *méthylheptylétone normale, méthylnonylcétone normale, méthylheptylcarbinol-n, méthylnonylcarbinol-n*, une huile bleue, *acide acétique*, une substance basique, un mélange d'acides gras, *salicylate de méthyle*, un éther de l'*acide valérianique* (probablement l'éther éthylique), *pinène, limonène gauche, cinéol.*

Muscone, $C^{16}H^{30}O$.

L'essence obtenue par distillation du musc avec la vapeur et épuisement des eaux, renferme des acides gras libres, des composants saponifiables et une cétone, la *muscone*, bouillant à 142-143° sous 2 millimètres de pression et à 327-330° sous 752 millimètres. Cette cétone est un des principes odorants les plus importants du musc naturel (6).

Phénols et Ethers de phénols

Il s'agit là d'une classe de corps extrêmement importante, qui comprend : 1° des composés simplement phénoliques ; 2° des composés phénoliques possédant en même temps la fonction éther de phénol ; 3° des éthers de phénols chez lesquels le groupement fonctionnel (généralement méthoxylique ou oxyméthylénique) est unique ou se trouve répété.

(1) Keimazu. — *Journ. of the Pharm. Soc. of Japan*, mars et août **1903**.
(2) Charabot. — L'*Agriculture pratique des pays chauds*, **1903**, p. 395.
(3) Wallach. — *Nachr. K. Ges. Wiss.*, Gœttingen, **1905**, I, 1.
(4) Walbaum. — *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXVIII, 235.— (5) Power et Lees. — *Proceed. Chem. Soc.*, XVIII, 192.
(6) Walbaum. — *Journ. prakt. Chem.*, (2), LXXIII, 487.

Généralités.

Parmi les phénols ou éthers de phénols il en est un certain nombre dont la molécule renferme une chaîne latérale C^3H^5. Chacun d'eux peut alors exister sous les deux formes isomériques :

$$Ar - CH^2 - CH = CH^2 \qquad Ar - CH = CH - CH^3$$

(Isomère allylique) (Isomère propénylique)

On sait qu'on passe des premiers corps aux seconds en les soumettant à l'action des alcalis.

Il y a intérêt à pouvoir déterminer, par un moyen simple, la nature allylique ou propénylique des chaînes latérales. MM. G. Bruni et E. Tornani (1) indiquent, pour cela, une méthode basée sur l'action de l'acide picrique.

Tandis que les combinaisons aromatiques à chaîne allylique (méthyleugénol, safrol, apiol, apiol d'aneth) sont sans action sur l'acide picrique, les isomères propényliques (méthylisoeugénol, isosafrol, etc.) se combinent avec ce réactif, lorsqu'on mélange les solutions éthérées, alcooliques ou benzéniques des deux substances réagissantes :

Dans une première note, MM. Béhal et Tiffeneau (2) avaient étudié les conditions de préparation de quelques dérivés pseudo-allylés aromatiques :

$$Ar - C\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown\!\diagdown CH^2 \end{matrix}$$

Cette étude vient d'être continuée (3).

Le sodium et l'alcool absolu hydrogènent totalement la chaîne pseudo-allylique en chaîne isopropylique.

Les iodhydriques obtenues par fixation de IOH sur les composés pseudo-allyliques éliminent HI sous l'action du nitrate d'argent ou d'un excès de HgO en se transformant en arylcétones par suite d'une transposition moléculaire :

$$Ar - COH\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^2I \end{matrix} = HI + Ar - CH^2 - CO - CH^3.$$

En faisant agir, sur les solutions éthérées des iodhydrines, de la potasse en poudre, on obtient des oxydes d'éthylène dissymétriques :

$$\begin{matrix} & CH^3 & \\ & | & \\ Ar - & C & - CH^2 \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}$$

qui, par simple distillation, s'isomérisent en aldéhydes hydratropiques, identiques à celles obtenues autrement par M. Bougault.

MM. Fourneau et Tiffeneau (4) décrivent plusieurs oxydes d'éthylène et signalent leur plus ou moins grande aptitude à subir l'isomérisation en aldéhydes ou cétones sous l'influence de la chaleur et des acides. Les oxydes d'éthylène aromatiques monosubstitués

$$\begin{matrix} Ar - CH^2 - & CH - CH^2 \\ & \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

se transforment incomplètement en aldéhydes isomères : $Ar - CH^2 - CH^2 - CHO$.

Les oxydes d'éthylène aromatiques bisubstitués symétriquement

$$\begin{matrix} Ar - & CH - CH & - CH^3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}$$

s'isomérisent en cétones : $Ar - CH^2 - CO - CH^3$.

Quant aux oxydes bisubstitués dissymétriquement,

$$\begin{matrix} & CH^3 & \\ & | & \\ Ar - & C & - CH^2 \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}$$

M. Tiffeneau avait montré, soit seul, soit en collaboration avec M. Béhal qu'ils s'isomérisent très facilement en aldéhydes :

$$\begin{matrix} & CH^3 & \\ & | & \\ Ar - & CH & - CHO \end{matrix}$$

M. Hœring (5) indique une méthode permettant de transformer en β-cétones les dibromures de

(1) Bruni et Tornani. — *Chem. Centralbl.*, **1904**, II, 954. — (2) Béhal et Tiffeneau. — *C. R.*, CXXXII, 561.
(3) Béhal et Tiffeneau. — *C. R.*, CXLI, 596. — (4) Fourneau et Tiffeneau. — *C. R.*, CXL, 1595 ; CXLI, 662.
(5) Hœring. — *D. chem. G.*, XXXVIII, 2296.

composés à chaîne propénylique. On sait d'autre part, que les dibromures peuvent être convertis en α-cétones par les méthodes de MM. Wallach et Pond et de M. Hell ; on peut donc à volonté obtenir les cétones α ou les cétones β en partant des dibromures.

Dosage.

Dosage de l'Eugénol. — Tenant compte de ce fait que l'eugénol est contenu dans l'essence de girofle partie à l'état libre, partie à l'état d'éther, M. Thoms [1] revient sur la question de l'analyse de cette essence. Il modifie son procédé de façon à doser, non plus seulement l'*eugénol libre*, mais bien l'*eugénol total.*

Pour cela, il saponifie préalablement 5 grammes d'essence de girofle à l'aide de 20 grammes de solution de soude caustique à 15 %, par chauffage du mélange dans un vase de Bohême au bain-marie pendant une demi-heure. Il verse ensuite le mélange encore chaud dans un entonnoir à décantation et sépare la solution d'eugénate de sodium qu'il reçoit dans le vase de Bohême. Les sesquiterpènes restant dans l'entonnoir à décantation sont lavés à deux reprises différentes avec, chaque fois, 5 centimètres cubes de soude caustique à 15 % et les lessives sont recueillies dans le vase de Bohême. On ajoute 6 grammes de chlorure de benzoyle et on agite. Un dégagement de chaleur se manifeste, on complète la réaction en chauffant quelques instants au bain-marie, puis on achève l'expérience comme on le faisait antérieurement, à savoir :

On laisse refroidir la masse, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et on chauffe jusqu'à fusion du benzoyleugénol formé ; on laisse refroidir à nouveau, on filtre et on lave une seconde fois avec 50 centimètres cubes d'eau en opérant de la même façon ; on laisse encore refroidir, on filtre, et l'on effectue un troisième lavage avec 50 centimètres cubes d'eau, lavage qui élimine les dernières traces de soude et de sel de sodium.

Il s'agit maintenant d'écarter les dernières traces de constituants non phénoliques qui souillent le produit. Pour cela on réunit aux cristaux du vase de Bohême, ceux du filtre, et l'on traite le benzoyleugénol humide par 25 centimètres cubes d'alcool à 90° ; on chauffe au bain-marie en agitant, jusqu'à dissolution ; on retire alors le vase du bain-marie en continuant d'agiter ; au bout de quelques minutes, le benzoyleugénol se précipite sous forme cristalline. On refroidit alors le tout à 17°, et on reçoit le précipité cristallin snr un filtre de 9 centimètres de diamètre. Le liquide filtré est recueilli dans une éprouvette graduée ; on lave les cristaux sur le filtre avec autant d'alcool à 90° qu'il en faut pour que le liquide de l'éprouvette occupe 25 centimètres cubes. Le filtre encore humide et son contenu sont portés à l'étuve à 101° sur un verre de montre (préalablement pesé avec le filtre à 101°). On chauffe jusqu'à poids invariable. Le poids du précipité, augmenté de 0,55 gr. c'est-à-dire de la quantité de benzoyleugénol restée en solution dans 25 centimètres cubes d'alcool à 90° à la température de 17°, représente le poids de benzoyleugénol formé ; on en déduit le poids de l'eugénol, sachant que 248 grammes du benzoyleugénol correspondant à 164 grammes d'eugénol.

Pour doser l'*eugénol libre*, M. Thoms modifie son ancien procédé de la façon suivante : on dissout 5 grammes d'essence dans 20 grammes d'éther, on agite rapidement la solution dans un entonnoir à décantation avec 20 grammes de solution de soude à 15 %. On sépare la solution d'eugénate de sodium qu'on reçoit dans un vase de Bohême, on lave la solution éthérée de sesquiterpènes à deux reprises différentes avec 5 grammes de lessive de soude à 15 % ; on chauffe l'ensemble des lessives de soude chargées d'eugénol pour chasser l'éther entraîné ; enfin on termine l'opération à l'aide du chlorure de benzoyle comme il a été indiqué plus haut.

L'avantage de ce mode opératoire est que la méthode devient applicable même aux essences de girofle à faible teneur en eugénol.

Dosage de la Vanilline. — Voir *Aldéhydes.*

Dosage des Phénols en général. — M. Hesse [1], à l'occasion d'une excellente étude des progrès réalisés dans la chimie des huiles essentielles, fait connaître un procédé de dosage des phénols.

Ce procédé consiste à dissoudre dans trois parties d'éther anhydre l'essence à analyser et à ajouter de la potasse alcoolique normale. En l'absence de tout phénol, aucun précipité ne se produit. Si, au contraire, l'essence renferme des phénols ou des éthers salicyliques, de beaux cristaux se précipitent qui sont formés par les dérivés potassiques des phénols. On les recueille sur un filtre et on les lave à l'éther anhydre. Il suffit ensuite, soit de les décomposer par un acide, l'acide carbonique de préférence, soit de titrer l'alcali. Dans ce dernier cas il est recommandé de ne pas faire usage d'un trop grand excès de potasse. Cette élégante méthode, analogue à celle qui permet de doser l'anthranilate de méthyle, est d'un emploi avantageux.

Dosage de l'Anéthol. — Dans son intéressante *Thèse de Doctorat ès Sciences*, M. Bougault fait connaître une nouvelle méthode de dosage de l'anéthol, consistant à ajouter à une solution alcoolique renfermant 1-2 % de ce corps, 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique à 6 % de chlorure mercurique, puis à verser goutte à goutte une solution titrée d'iode jusqu'à coloration jaune persistante. A 254 grammes d'iode correspondent 148 grammes d'anéthol.

Cette méthode n'est applicable qu'en l'absence de composés non saturés, de phénols et d'amines.

I. — Phénols

Les phénols figurant dans la liste des constituants des huiles essentielles nouvellement identifiés, sont :

---

(1) Thoms. — *Arch. der Pharm.*, CCXLI, 592.
(2) Hesse. — *Chem. Zeitschr.*, II, 403, 434, 464, 497 et 534.

Le *para-crésol*,

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

contenu dans l'essence de cassie véritable ;

Le *thymol*,

$$C^6H^3\left<\begin{matrix}CH^3 & (1)\\OH & (3)\\C^3H^7 & (4)\end{matrix}\right.$$

très répandu dans les huiles essentielles et rencontré encore récemment dans l'essence d'herbe d'ajowan. Son isomère, le *carvacrol*,

$$C^6H^3\left<\begin{matrix}CH^3 & (1)\\OH & (2)\\C^3H^7 & (4)\end{matrix}\right.$$

signalé encore dans les essences de *Monarda fistulosa*, de *M. citriodora*, de *Thuya articulata*.

Des phénols diatomiques : le *créosol*,

$$C^6H^3\left<\begin{matrix}CH^3 & (1)\\OH & (3)\\OH & (4)\end{matrix}\right.$$

contenu dans l'essence d'ylang-ylang ; et la *thymohydroquinone*,

$$C^6H^2\left<\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\\C^3H^7\end{matrix}\right.$$

que l'on a rencontrée dans les essences de *Monarda fistulosa*, de *Monarda citriodora*, de *Thuya articulata*, de fenouil (?). Il est intéressant de mentionner ici que les essences de *Monarda fistulosa* et de *Thuya articulata*, renferment, à côté de la thymohydroquinone, son produit d'oxydation la *thymoquinone*

$$C^6H^2(O^2)(CH^3)(C^3H^7).$$

Thymol et Carvacrol, $C^{10}H^{14}O$.

En hydrogénant le thymol par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, M. Brunel (1) a obtenu un hexahydrothymol, c'est-à-dire un isomère du menthol, auquel il a donné le nom de *thymomenthol*. Ce corps s'isomérise pendant l'éthérification. Le thymomenthol β ainsi obtenu donne par oxydation la même thymomenthone que le précédent.

Essence d'Origanum floribundum Munby. — M. Battandier (2) a constaté que cette essence renfermait des proportions assez notables de *thymol*, en même temps qu'un autre phénol, probablement le carvacrol.

Essence d'Origanum Creticum (?). — MM. Umney et Bennett (3) ont étudié une essence d'origine sicilienne, qui paraît être extraite de l'*Origanum Creticum*. Cette essence renferme une portion phénolique abondante (44 °/₀) formée principalement de *carvacrol*.

Essence de Monarda didyma L. — Contrairement à ce qui était admis, cette essence ne renferme ni thymol, ni carvacrol (4).

Essence de Monarda fistulosa L. — MM. Brandel et Kremers (5) ont constaté que cette essence contient du *carvacrol*, de la *thymohydroquinone* et de la *thymoquinone*. C'est la première fois qu'une quinone est signalée dans les huiles essentielles.

MM. Beck et Brandel (6) étudient la distribution de ces substances dans la plante. Ils constatent la présence du carvacrol et de la thymohydroquinone dans la corolle ; quant aux feuilles, elles renferment du carvacrol, mais la couleur de l'essence fait conclure à l'absence de thymohydroquinone. On conçoit que les feuilles, milieux réducteurs et déshydratants, ne renferment pas les produits d'oxydation du carvacrol. Ces conclusions sont conformes aux vues que j'ai émises au cours de mes travaux sur l'évolution des alcools terpéniques.

M. Rabak (7) a ensuite constaté que la thymoquinone se forme sous l'influence d'un ferment oxydant et celui-ci serait, d'après M. D. B. Swingle (8), identique à la β-catalase de M. Lœw.

Essence d'herbe d'Ajowan. — Elle ne renferme que 1 °/₀ de *thymol* à côté de faibles quantités de *phellandrène* (9).

(1) Brunel. — *C. R.*, CXXXVII, 1268 ; CXL, 252, 792.
(2) Battandier. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), XVI, 536.
(3) Umney et Bennett. — *Chem. and Drugg.*, LXVII, 970. — (4) Brandel. — *Pharm. Review*, XXI, 109.
(5) Brandel et Kremers. — *Pharm. Review*, XIX, 200, 244. — (6) Beck et Brandel. — *Pharm. Review*, XXI, 109.
(7) Rabak. — *Pharm. Review*, XXII, 190. — (8) Swingle. — *Pharm. Review*, XXII, 191.
(9) Schimmel. — *Bull.*, octobre 1903, 82.

Essence de bois de Thuya articulata d'Algérie. — En distillant avec la vapeur d'eau la sciure provenant des loupes odorantes du Thuya articula d'Algérie, arbre qui fournit la sandaraque, M. Grimal (1) a obtenu une essence contenant du *carvacrol*, de la *thymohydroquinone* et de la *thymoquinone*.

2. — PHÉNOLS-ÉTHERS DE PHÉNOLS

Dans la liste des principes identifiés au cours des récentes analyses d'essences on rencontre, appartenant à ce groupe de corps : l'éther diméthylique du pyrogallol, l'eugénol et son isomère propénylique l'isoeugénol.

L'éther diméthylique du pyrogallol,

$$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$$

a été rencontré dans une essence algérienne dont l'origine botanique n'est pas déterminée.

Fort nombreuses sont les essences dans lesquelles on a récemment caractérisé l'*eugénol*,

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

On peut en juger d'après la liste suivante : Essences d'Apopine, d'*Asarum arifolium*, de feuilles de badiane, de basilic de Java, de bay des Bermudes, de benoîte, de boldo, de calamus, de cannelle de Ceylan, de cassie romaine (*Acacia cavenia*), de *Cinnamomum pedatinervium*, de galanga, de patchouli, de piment, de rose, de laurier de Californie, d'ylang-ylang.

L'isoeugénol,

$$C^6H^3 \begin{cases} CH = CH - CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

a été identifié dans l'essence d'ylang-ylang. C'est la première fois que ce corps est signalé dans un produit naturel.

Eugénol, $C^{10}H^{12}O^2$.

Essence de Girofle (*Caryophyllus aromaticus L.*). — Jusqu'à ces dernières années la liste des constituants connus de cette essence était la suivante : *alcool méthylique, furfurol, méthylamylcétone, eugénol, acétyleugénol, éther acétylsalicylique de l'eugénol, caryophyllène, vanilline*. Il y a lieu maintenant d'y joindre le *benzoate de méthyle* et la *méthylheptylcétone*, cette dernière signalée jusque-là uniquement dans l'essence de rue. Le *naphtalène* fait partie constituante de l'essence de griffes de girofle (3).

Essence de Piment (*Pimenta officinalis* Lindl.). — Les seuls constituants connus de l'essence de piment étaient l'*eugénol* et un sesquiterpène non caractérisé. Cette liste vient de se prolonger. Il convient d'y ajouter : le *cinéol*, le *phellandrène gauche*, le *caryophyllène* (qui est le sesquiterpène annoncé antérieurement), le *méthyleugénol*, l'*acide palmitique* (4).

Essence de Benoîte (*Geum urbanum*). — Elle renferme, d'après MM. Bourquelot et Hérissey (5), de l'*eugénol*, qui prend naissance sous l'action d'un ferment sur un glucoside.

Essence de Bay des îles Bermudes. — Elle est différente de l'essence de bay ordinaire. Sa portion phénolique, qui représente 73 % de l'essence, est formée d'*eugénol*. La partie non phénolique renferme du *phellandrène gauche*, mais paraît exempte de myrcène (6).

3. — ETHERS DE PHÉNOLS.

Les éthers de phénols sont assez nombreux dans les huiles essentielles. Plusieurs d'entre eux ont été signalés encore au cours de ces dernières années dans des essences dont l'étude a été complétée.

L'éther méthylique du para-crésol,

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$$

se trouve dans l'essence d'ylang.

A la série des essences contenant de l'*estragol*,

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$$

(1) GRIMAL. — *C. R.*, CXXXIX, 927.
(2) SCHIMMEL. — *Bull.*, avril **1903**, 41.
(3) VON SODEN et ROJAHN. — *Pharm. Zeit.*, XLVII, 779.
(4) SCHIMMEL. — *Bull.*, avril **1904**, 83.
(5) BOURQUELOT et HÉRISSEY. — *Journ. de Pharm. et de Chim.* (6) XVIII, 369.
(7) SCHIMMEL. — *Bull.*, avril **1905**, 86.

il y a probablement lieu d'ajouter l'essence de *Pseudocymopterus anisatus*. Je rappelle que l'isomère propénylique de l'estragol, l'*anéthol*,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} CH = CH - CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (4) \end{array} \right.$$

est également contenu dans plusieurs essences.

Le *méthyleugénol*,

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{array} \right.$$

a été souvent nommé comme nouveau constituant d'huiles essentielles : essences d'*Asarum arifolium*, de cassie, de *Cinnamumum pedatinervium*, de citronnelle, de fenouil d'Algérie, de feuilles de laurier, de piment, de serpentaire, de laurier de Californie, d'ylang-ylang.

Son isomère propénylique, le *méthylisoeugénol*,

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} CH = CH - CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{array} \right.$$

existe aussi dans l'essence d'*Asarum arifolium*.

Le *safrol*,

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ O \searrow & (3) \\ \quad > CH^2 & \\ O \nearrow & (4) \end{array} \right.$$

est un constituant des essences suivantes, parmi celles qui ont été récemment analysées : *Asarum arifolium*, Apopine, feuilles de badiane, *Cinnamomum pedatinervium*, kobushi (?), laurier de Californie.

De nouvelles sources d'*asarone*,

$$C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} CH = CH - CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \\ OCH^3 & (6) \end{array} \right.$$

sont constituées par les essences d'*Asarum arifolium*, de calamus, de matico.

La *myristicine*,

$$C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ O \searrow & (3) \\ \quad > CH^2 & \\ O \nearrow & (4) \\ OCH^3 & (5) \end{array} \right.$$

a été signalée récemment dans l'essence de persil français.

Enfin, en fait d'éther de phénol, on trouve encore mentionné, dans les nouvelles études sur les essences, l'*apiol d'aneth*

$$C^6H \left\langle \begin{array}{ll} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ O \searrow & (3) \\ \quad > CH^2 & \\ O \nearrow & (4) \\ OCH^3 & (5) \\ OCH^3 & (6) \end{array} \right.$$

comme constituant de l'essence d'herbe d'aneth.

Estragol et *Anéthol*, $C^{10}H^{12}O$.

On sait qu'il est possible d'éliminer MgX^2 entre un éther halogéné R'X et un dérivé magnésien RMgX. Cette extension de la classique réaction de Wurtz par l'emploi des dérivés magnésiens a permis à M. Tiffeneau (1) de faire la synthèse d'un certain nombre de corps, et en particulier de l'estragol, en opérant sur des radicaux alcoylés non saturés. M. Tiffeneau a obtenu l'estragol en faisant réagir C^3H^5Br sur le bromure de p-anisyle. Ce résultat présente un intérêt particulier, car la synthèse de l'estragol n'avait pas encore été faite. Il complète fort heureusement les travaux de M. Moureu qui avaient conduit à la synthèse du méthyleugénol.

Essence de Badiane (*Illicium verum* Hooker). — M. Eberhardt (2) signale que la plante à essence cul-

(1) Tiffeneau. — *C. R.*, CXXXIX, 481.
(2) Eberhardt. — *Arch. de la mission scient. permanente de l'Indo-Chine* et *C. R.*, CXLII, 407.

tivée dans le sud de la Chine et le nord du Tonkin est non pas l'*Illicium anisatum* L., mais bien l'*Illicium verum* Hooker. Il a observé que la feuille renferme, elle aussi, des quantités notables d'huile essentielle riche en anéthol.

Essence de Basilic. — M. van Romburgh (1) a étudié l'essence produite par une espèce de basilic. Il y a rencontré, en même temps que l'*eugénol*, un terpène acyclique, l'*ocymène*, différent du myrcène.

Essence de Pseudocymopterus anisatus Gray. — En distillant la plante entière, M. Brandel (2) a obtenu une essence douée d'une odeur anisée, ne se solidifiant cependant pas par refroidissement, sans doute à cause de la présence d'une certaine proportion d'estragol.

Safrol. $C^{10}H^{10}O^2$.

En faisant réagir une solution de pipéronal dans l'éther sur une solution éthérée d'iodure d'éthylmagnésium, puis traitant par l'eau, M. E. Mameli (3) a obtenu l'alcool éthyl-pipéronylique inconnu jusqu'alors. Celui-ci perd H^2O sous l'influence de la chaleur en donnant l'isosafrol. C'est une méthode de synthèse de ce corps.

Essence d'Asarum arifolium. — Cette essence, étant donnée son odeur analogue à celle du safrol, doit être rangée dans le groupe du safrol et séparée, dès lors, des autres essences d'*Asarum*. Effectivement, son étude chimique a montré à M. Miller (4) qu'elle renferme notamment du *safrol*. Ses autres constituants connus sont : le *pinène gauche*, l'*eugénol*, un phénol non encore identifié, le *méthyleugénol*, le *méthylisoeugénol*, l'*asarone* et un composé qui paraît être un sesquiterpène.

Essence de Cinnamomum pedatinervium. — L'essence extraite de l'écorce de l'arbre a été étudiée par M. T. Goulding (5). Elle renferme environ 50 % de *safrol*, 30 % de *linalol*, 10-20 % de terpènes, 1 % d'*eugénol*, 3 % de *méthyleugénol*.

Asarone, $C^{12}H^{16}O^3$.

Essence de Calamus ou d'*Acore* (*Acorus calamus* L.). — Cette essence doit son parfum à un produit d'oxydation incomplète de l'asarone, ce qui permet de la classer dans ce groupe. Des recherches de MM. Thoms et Beckstrœm (6) il résulte que cette essence renferme de l'*acide acétique* (combiné), de l'*acide heptylique normal* (combiné), de l'*acide palmitique* (libre et combiné), de l'*eugénol*, de l'*aldéhyde asarique*, de l'*asarone*, un composé $C^{15}H^{26}O^2$ déjà signalé par MM. von Soden et Rojahn et auquel les auteurs donnent le nom de *calaméone*. Ce corps fond à 168°, ce n'est ni un alcool ni une cétone, il paraît analogue au cinéol.

Apiol, $C^{12}H^{14}O^4$ et *Myristicine*, $C^{11}H^{12}O^3$.

Apiol. — Les travaux bien connus de MM. Ciamician et Sibler ont jeté une très vive lumière sur les principaux faits de l'histoire de l'apiol. Toutefois, il était difficile de choisir entre les trois formules :

```
     CH²—CH=CH²               CH²—CH=CH²              CH²—CH=CH²
CH³O/\                         /\OCH³                  /\O
    |  |                      |  |                    |  | >CH²
CH³O\/O                   CH³O\/O                 CH³O\/O
     O—CH²                     O—CH²                   OCH³
```

M. Thoms (7) a démontré récemment que l'apiol possède la seconde de ces formules.

La première revient à l'apiol d'aneth. L'exactitude de cette formule de l'apiol d'aneth, établie tout d'abord par exclusion, vient d'être démontrée directement par M. Thoms (8).

Myristicine. — On admet, sans l'avoir établi directement, que le groupe C^3H^5 est de nature allylique dans la myristicine :

```
     CH²—CH=CH²
      /\
     |  |
CH³O \/ O
      O—CH²
```

M. E. Rimini (9) apporte la preuve de ce fait : 1° par la préparation d'un nitrosite ; 2° par l'action de l'acétate de mercure qui fournit un composé mercuri-organique. Telle est, d'ailleurs, l'opinion de M. Thoms (10).

Essence de Persil (*Apium. Petroselinum L.*). — L'essence de persil (ess. de graines) française a été étudiée par M. Thoms (11). Elle renferme un peu d'*acide palmitique*, de faibles proportions de phénols et d'aldéhydes, du *pinène*, de la *myristicine* (point de fusion de la dibromo-myristicine, 130°) et de l'*apiol*. L'essence d'origine française a ceci de particulier que la myristicine s'y trouve à la place d'une certaine proportion d'apiol.

---

(1) Van Romburgh. — *Konink. Akad. van Wetens. te Amsterdam*, **1904**.
(2) Brandel. — *Pharm. Review*, XX, 213. — (3) Mameli. — *Atti R. Accad. dei Lincei*, (5), XIII, (2), 315.
(4) Miller. — *Arch. der Pharm.*, CCXL, 371. — (5) Goulding. — *Dissert. inaug.*, Londres, **1903**.
(6) Thoms et Beckstrœm. — *D. chem. G.*, XXXV, 3187. — (7) Thoms. — *D. chem. G.*, XXXVI, 1714.
(8) Thoms — *Arch. der Pharm.*, CCXLII, 344. — (9) E. Rimini. — *Gazz. Chim. ital.*, XXXIV, (2), 281.
(10) Thoms. — *D. chem. G.*, XXXVI, 3446. — (11) Thoms. — *D. chem. G.*, XXXVI, 3451.

Essence de Matico (*Piper angustifolium* Ruiz et Pavon). — Dans cette essence avait été caractérisée l'*asarone*. MM. From et K. van Emster en avaient isolé une substance qu'ils avaient appelée « éther matique ». M. Thoms (1) a constaté tout d'abord que l'essence renferme un hydrocarbure et que la substance dite « éther matique » est en réalité un mélange d'*apiol de persil* et surtout d'*apiol d'aneth* ; mais en examinant une autre essence de matico, le même auteur a obtenu des résultats différents. Il y a rencontré de l'asarone, des terpènes et du *Cinéol*, mais les deux apiols isomériques signalés antérieurement n'ont pu être décelés.

Oxydes.

Deux oxydes peuvent être considérés comme constituants principaux d'huiles essentielles : l'un d'eux, le *cinéol* ou *eucalyptol*, appartenant à la série terpénique ; l'autre, l'*oxyde de carline*, de nature non terpénique.

I. — Oxyde terpénique.

Cinéol (*Eucalyptol*), $C^{10}H^{18}O$.

Au cours de ces dernières années, l'eucalyptol a été signalé, en dehors des produits provenant des diverses espèces d'eucalyptus, dans les essences suivantes : Apopine, *Artemisia herba alba*, *Amomum mala*, une essence d'Andropagon originaire de Java, camphre, fenouil d'Algérie, gingembre, galanga, hysope, kuro-moji, millefeuilles, matico, *Ocotea usambarensis*, piment, rue, sauge, feuilles de *Tetranthera polyantha*, laurier de Californie, yomugi. Il s'agit donc d'un composé très répandu parmi les produits odorants naturels.

Essence d'Eucalyptus globulus Labill. — Elle renferme un *alcool sesquiterpénique*, $C^{15}H^{26}O$, qui paraît différent de tous ceux que l'on connaît (2). En outre, M. Wallach (3) en a isolé, au moyen de l'anhydride phtalique, un *alcool* répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$. Cet alcool bout à 92° sous 12 millimètres ; il est lévogyre. C'est un corps qui paraît identique au pinocarvéol. Sa phényluréthane se divise en deux portions, l'une fusible à 94-95°, l'autre à 82-84°. Par oxydation il fournit le composé $C^{10}H^{14}O$ donnant une semicarbazone fusible à 209-210° et une autre à 320°, et une oxime qui cristallise par refroidissement.

Essence d'Eucalyptus calophylla R. Br. — Cette essence a été étudiée par MM. Baker et Smith (4). Elle contient du *pinène droit*, du *cymène*, du sesquiterpène, des *éthers acétiques*. La portion bouillant à 176° ne renferme que des traces de *cinéol*. Le phellandrène et l'aromadendral n'ont pu être décelés.

Essence d'Eucalyptus diversicolor F. v. M. — D'après les mêmes auteurs, elle renferme notamment du *pinène droit* ; elle contient aussi des traces de *cinéol* et environ 20 % d'*éthers acétiques*, mais pas de phellandrène.

Essence d'Eucalyptus gomphocephala D. C. — Renferme des terpènes (principalement *phellandrène*), un *éther acétique*, mais pas de cinéol (Baker et Smith).

Essence d'Eucalyptus occidentalis Endl. — Elle contient du *cymène*, de l'*aromadendral*, des traces de *pinène* et du *cinéol*. La recherche du phellandrène a donné des résultats négatifs.

Essence d'Eucalyptus oleosa. — Elle renferme du *phellandrène* (5).

Essence d'Eucalyptus polybractea R. T. B. — Cette essence, provenant de la Nouvelle-Galles du Sud, renferme une proportion considérable de *cinéol* (79 %) (7), ce qui, d'ailleurs, fait penser à M. H. M. Holmes (6) qu'il ne s'agit pas là d'un produit de distillation normale.

Essence d'Eucalyptus reduncu Schauer. Renferme des proportions importantes de *pinène gauche*, 40 % de *cinéol*, des traces d'éthers, de faibles quantités de sesquiterpènes. Le phellandrène n'a pu y être décelé (Baker et Smith).

Essence d'Eucalyptus salmonoploia F. v. M. — Elle contient du *pinène*, du *cinéol* (50 %) et une faible quantité d'*aromadendral*, mais pas de phellandrène (Baker et Smith).

Essence d'Eucalyptus salubris F. v. M. — Renferme du *pinène*, du *cymène*, du *cinéol*, de l'*aromadendral* (en proportion relativement élevée), des éthers, probablement de l'acétate de géranyle (Baker et Smith).

Essence de Galanga (*Alpinia officinarum* de Hance). — Reprenant l'étude de cette essence, M. Schindelmeiser (8) a pu y caractériser, en dehors des constituants déjà connus (*cinéol* et *eugénol*), le *pinène droit* et un sesquiterpène dont le chlorhydrate fond à 51°. La portion à point d'ébullition élevé paraît renfermer du cadinène.

Essence de feuilles de Laurier (*Laurus nobilis L.*). — M. Br. Molle (9) a repris l'étude de cette essence dont les constituants connus étaient : le *pinène*, le *cinéol* et l'*eugénol*. Il y a caractérisé les *acides acétique*, probablement *valérianique* et *caproïque*, un acide solide monobasique $C^{10}H^{14}O^2$, fusible à 146-147° à l'état d'éthers, enfin le *géraniol*. La proportion de cinéol est de 50 %.

En plus de ces principes, l'essence contient encore du *linalol gauche* et du *méthyleugénol* (10).

Essence de Laurus camphora des Alpes-Maritimes. — L'essence extraite des feuilles possède une composition analogue à celle de cardamome. Elle renferme du *pinène*, probablement du *camphène*, des proportions assez notables de *cinéol*, enfin du *terpinéol* fusible à 35° (11).

(1) Thoms. — *Arch. der Pharm.*, CCXLII, 328 ; *Pharm. Zeit.*, XLIX, 811.
(2) Schimmel. — *Bull.*, avril **1904**, 54. — (3) Wallach. — *Nachr. K. Ges Wiss.*, Gœttingen, **1905**, I, 3.
(4) Baker et Smith. — *Pharm. Journ.*, LXXV, 356, 382. — (5) R.-C. Jackson. — *Am. Soap Journ.*, XIX, 74.
(6) Umney et Bennett. — *Pharm. Journ.*, LXXIV, 143. — (7) Holmes. — *Pharm. Journ.*, LXXIV, 211.
(8) Schimdelmeiser. — *Chem. Zeit.*, XXVI, 308. — (9) Molle. — *Inaug. Dissert.*, Bâle.
(10) Schimmel. — *Bull.*, avril **1906**, 42. — (11) Schimmel. — *Bull.*, avril **1905**, 84.

Essence d'Amomum mala. — Cette essence, extraite des fruits concassés de l'*Amomum mala*, Zingibéracée de l'Afrique orientale, est voisine de l'essence de cardamome par sa composition. Elle renferme du *cinéol* en proportion assez notable, ainsi que du *terpinéol* (1).

Essence d'Ocotea usabarensis Engl. — L'écorce de l'arbre donne 0,15 % d'essence. Celle-ci a été étudiée par MM. R. Schmidt et Weilinger (2) qui y ont signalé : un phénol, l'*aldéhyde myristique* (semicarbazone fusible à 100-101°), une cétone dont la semicarbazone fond à 97°, le *cinéol*, le *terpinéol gauche* et un *sesquiterpène* dont le chlorhydrate, fusible à 116-117°, est différent de celui du cadinène.

2. — Oxyde non terpénique.

Oxyde de Carline, $C^{13}H^{10}O$.

Le principal constituant de l'essence de carline est un produit $C^{13}H^{10}O$ que M. Semmler (3) décrit sous le nom d'*oxyde de carline*. Les caractères physiques de ce corps sont les suivants : point d'ébullition 167-168° sous 20 millimètres ; densité à 17° = 1,066 ; $n_D = 1{,}586$; $\alpha_D = \pm 0$.

L'oxydation de ce corps au moyen du permanganate de potassium a donné de l'acide benzoïque. Par réduction au moyen du sodium et de l'alcool, on a fixé 4 atomes d'hydrogène et obtenu le composé $C^{13}H^{14}O$. Celui-ci, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, se transforme en acide γ-phényl-butyrique fusible à 52° :

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - COOH.$$

M. Semmler a pensé que la partie qui se séparait par oxydation renfermait le noyau furanique, d'où il devait résulter que le produit de réduction de l'oxyde de carline avait pour formule :

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{HC\,=\,CH}{C \qquad CH}}$$

Cette manière de voir a été confirmée par la synthèse du composé.

Pour réaliser cette synthèse, M. Semmler a condensé l'acétophénone avec le furfurol au moyen de la potasse caustique, puis réduit le composé formé. Le corps en question a pris naissance conformément aux schémas :

$$C^6H^5 - CO - CH^3 + OHC - \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{HC\,-\,CH}{C \qquad CH}} \longrightarrow C^6H^5 - CO - CH = CH - \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{HC\,-\,CH}{C \qquad CH}}$$

$$\longrightarrow C^6H^5 - CHOH - CH^2 - CH^2 - \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{HC\,-\,CH}{C \qquad CH}} \longrightarrow C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{HC\,-\,CH}{C \qquad CH}}$$

Il résulte de tout cela que la formule de l'oxyde de carline est très probablement :

$$C^6H^5 - CH = C = CH - \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{HC\,-\,CH}{C \qquad CH}}$$

Essence de Carline (Carlina acaulis L.). — Il résulte du travail de M. Semmler cité plus haut que l'essence de carline renferme, en plus de l'*oxyde de carline*, qui est son principal constituant, 12-15 % un sesquiterpène, le *carlinène*, bouillant à 139-141° sous 20 millimètres et de l'*acide palmitique* fondant à 62°.

Composés sulfurés.

Dosage.

Dosage de l'essence de Moutarde. — 1. — M. Schlicht (4) indique le procédé suivant pour le dosage de l'essence de moutarde : 25 grammes de poudre de moutarde sont soumis à la digestion dans de l'eau pendant 4 heures, à la température ordinaire. Ensuite on chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure, on laisse refroidir et on ajoute une solution de myrosine qu'on laisse agir 16 heures à la température ordinaire. On peut aussi mélanger la poudre de moutarde avec 600 centimètres cubes d'eau, y ajouter 0,5 gr. d'acide tartrique et abandonner le tout à la température ambiante pendant 16 heures. Quel que soit le procédé employé, on met le ballon dans lequel on a opéré en communication avec un

(1) Schimmel. — *Bull.*, avril 1905. 85. — (2) Schmidt et Weilinger. — *D. chem. G.*, XXXIX, 652.
(3) Semmler. — *D. chem. G.*, XXXIX, 726. — (4) Schlicht. — *Pharm. Zeit.*, XLVIII, 184.

réfrigérant et on distille, après digestion, la plus grande quantité possible en évitant tout refroidissement. On oxyde l'essence recueillie à l'aide de la solution alcaline de permanganate de potasse et l'on dose l'acide sulfurique formé. On peut aussi pratiquer le dosage par toute autre méthode.

2. — Un autre procédé de dosage, qui est une modification de celui de M. K. Dieterich, a été préconisé par M. Vuillemin (1). On introduit dans un ballon de 200 centimètres cubes, 5 grammes de graines finement pulvérisées. On ajoute 100 centimètres cubes d'eau tiède (à 25-30°) et l'on abandonne le tout pendant une heure dans le ballon, préalablement bouché, en ayant soin d'agiter fréquemment. On verse ensuite 20 centimètres cubes d'alcool et l'on met le ballon en communication avec un réfrigérant que l'on relie (à l'aide d'un tube plongeant au fond), à une fiole d'Erlenmeyer de 200 centimètres cubes renfermant 30 centimètres cubes de solution d'ammoniaque et 10 centimètres cubes d'alcool. On distille la moitié du liquide environ. En plaçant à la suite un second vase à ammoniaque et alcool, on ne subit aucune perte.

Après distillation on lave avec un peu d'eau le récipient, on ajoute au produit qui a distillé 3-4 centimètres cubes de nitrate d'argent au dixième et l'on chauffe au bain marie jusqu'à ce que le sulfure d'argent se soit déposé et que le liquide soit limpide. On verse alors le liquide chaud sur un filtre de 5-8 centimètres de diamètre et on y recueille le précipité. On lave le ballon et le précipité avec un peu d'eau chaude, puis de l'alcool et enfin de l'éther. On sèche à 80° jusqu'à poids invariable. Le poids de sulfure d'argent multiplié par 8,602 donne en centièmes la proportion d'essence de moutarde contenue dans les graines.

3. — M. Firbas (2) fait remarquer que, lors du dosage de l'essence de moutarde, la dissociation du composé argentique de la thiosinamine ne s'effectue à froid d'une matière complète qu'en vingt-quatre heures. L'élévation de température, ainsi que la durée de chauffe exercent une influence sur les résultats. Aussi convient-il d'opérer dans des conditions bien déterminées pour arriver à des résultats comparatifs.

Voici un mode opératoire dans lequel il est tenu compte des recommandations faites par MM. Fischer et Hartwich dans leur commentaire de la Pharmocopée allemande (3).

On met dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes environ 5 grammes d'une solution de 1 gramme d'essence de moutarde dans 49 grammes d'alcool. On ajoute 50 centimètres cubes d'une solution décinormale de nitrate d'argent et 10 centimètres cubes d'ammoniaque aqueuse ($d_{15} = 0{,}960$). On bouche le flacon et on l'abandonne à l'abri de la lumière pendant 24 heures en agitant fréquemment. On le place ensuite pendant une demi-heure dans l'eau à 80°, toujours en agitant fréquemment, puis on le laisse revenir à la température ordinaire pour amener ensuite, par addition d'eau, le niveau du liquide à la hauteur du trait.

On agite, on filtre et l'on prélève 50 centimètres cubes de la liqueur claire. Après addition de 6 centimètres cubes d'acide nitrique de densité $d_{15} = 1{,}153$ et d'un peu de solution d'alun ferrique, on titre avec une solution décinormale de sulfocyanate d'ammonium jusqu'à ce que la couleur vire du blanc au rouge. Pour connaître la quantité totale de solution argentique entrée en réaction, on double le nombre de centimètres cubes de solution sulfocyanique employés et on le retranche de 50. La proportion de sulfocyanate d'allyle dans l'essence de moutarde est donnée par la formule :

$$C^3H^5 . CSAz = \frac{n \times 24{,}7875}{P}$$

n étant le nombre de centimètres cubes de solution décinormale de nitrate d'argent employés, P le poids de solution alcoolique d'essence.

Cette méthode, appliquée à l'essence naturelle, a donné 94 % d'isosulfocyanate d'allyle.

Essence de Cardamine amara L. — Cette essence renferme du *sénevol butylique secondaire* (4), principe signalé en 1874 par Hofmann dans l'essence de *Cochlearia officinalis* L.

Terpènes et Sesquiterpènes.

Il est très peu d'essences qui ne renferment un ou plusieurs terpènes ou sesquiterpènes. Mais si ces corps sont extrêmement répandus dans les huiles essentielles, on peut dire qu'ils n'apportent qu'une bien faible contribution au parfum de ces produits. Certaines d'entre elles en contiennent des proportions très abondantes alors qu'aucun constituant oxygéné à odeur caractéristique ne paraît y jouer un rôle important. De semblables essences doivent être rangées dans le groupe des terpènes et sesquiterpènes. Mais, tandis que dans les autres groupes, les diverses huiles essentielles ont pu être étudiées à la suite de leurs constituants principaux, ici il sera difficile de mettre en relief le rôle de tel ou tel terpène dans le mélange des principes odorants. Aussi les essences de ce groupe, sur lesquelles j'aurai quelques faits nouveaux à signaler, seront-elles passées en revue à la suite de tous les terpènes et sesquiterpènes récemment étudiés.

Terpènes, $C^{10}H^{16}$.

Les terpènes sont si répandus qu'il faudrait donner une liste trop longue pour énumérer toutes les essences dans lesquelles leurs divers représentants ont été caractérisés durant ces dernières années. Je me bornerai donc à faire connaître les travaux récents les plus importants au point de vue des recherches expérimentales à effectuer.

(1) Vuillemin. — *Pharm. Centralbl.*, XLV, 384.
(2) Firbas. — *Zeitschr. d. allgem. œsterr. Apoth.-Ver.*, LVIII, 222.
(3) Schimmel. — *Bull.*, avril 1906, 51. — (4) K. Feist. — *Apoth. Zeit.*, XX, 832.

Pinène. — M. Tilden (1) a effectué sur le nitrosochlorure de pinène un intéressant travail en ce qui concerne l'*identification* de ce terpène. Le pinène fortement actif donne de mauvais rendements en nitrosochlorure. C'est que ce dérivé étant bimoléculaire, la formation en est retardée par l'inversion de la moitié du terpène. En effet, les rendements sont d'autant plus élevés que l'activité optique du terpène est moindre. M. Tilden prépare le *nitrosochlorure de pinène* de la façon suivante :

Le pinène est dissous dans deux ou trois fois son volume d'éther de pétrole, puis refroidi à 0° et additionné, en même temps qu'on l'agite, d'une solution de chlorure de nitrosyle, saturée à 0°, dans parties égales d'éther de pétrole et de chloroforme (cette solution renferme environ 8 °/0 de chlorure de nitrosyle). Quand la réaction est terminée, on ajoute un volume et demi d'alcool et l'on essore, au bout d'un certain temps, le précipité cristallin. Le point de fusion du corps n'est pas celui qui avait été indiqué antérieurement. Lavé à l'alcool et séché à 50°, le nitrosochlorure fond à 109-111°. Il fond à 115° après recristallisation dans le chloroforme (pour cette opération, il convient de n'employer que de petites quantités de matière à la fois, afin d'éviter la décomposition avec formation de nitrosopinène fusible à 129°).

En préparant la *nitrolpipéridide* du pinène, M. Belloni (2) a constaté que, par chauffage prolongé au bain-marie du nitrosochlorure et de la pipéridine en solution alcoolique, il se forme du nitrosopinène en aiguilles fusibles à 131-132°, au lieu de nitrolpipéridide.

Camphène et cyclène. — La constitution du camphène a fait l'objet d'une étude de la part de M. Dodge (3), qui propose, pour ce composé, la formule :

```
                 CH3
                  |
H2C ——————————— C ——————————— CH
 |                |         /  |
 |   CH3 — C — CH2            |
 |                |            |
H2C ——————————— CH ——————————— CH2
```

De l'essence de pin de Sibérie (*Abies Sibirica*), M. Schindelmeiser (4) a isolé du camphène gauche fusible à 40° ($\alpha_D = -94°,61$).

L'oxydation du camphène par le permanganate n'est jamais complète. Il reste du camphène et un autre produit qui est un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ identique au *cyclène* obtenu par MM. Wagner et Godlewsky en traitant le bromure de pinène par le zinc (5).

Ce cyclène bout à 152-153° sous 749 millimètres et fond à 67°,5-68°. Chauffé avec l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique, il se transforme en acétate d'isobornyle. MM. S. Moycho et Zienkowski (6) lui attribuent la constitution suivante :

```
CH3
   >C ——————— CH ——————— CH2
CH3  |         |          |
     |        CH2         |
     |         |          |
    HC ——————— C ——————— CH2
      \       /
        CH2
```

Parmi les produits d'oxydation du camphène, il y a lieu de mentionner : la *camphénilone*, le *camphèneglycol* et un composé neutre $C^{10}H^{16}O^{2}$. En faisant réagir la camphénilone sur l'iodure de méthylmagnésium, on obtient un isomère de l'isobornéol, le *méthylcamphénilol*, $C^{10}H^{18}O$, fusible à 117-118°. Celui-ci, traité par l'acide sulfurique, donne du *camphène inactif*.

Terpinène. — M. T. Amenomija (7) a décrit un produit de l'action de l'acide nitrique sur le nitrosite de terpinène dont la formule est $C^{10}H^{15}Az^{3}O^{6}$. A ce composé, l'aniline peut enlever un groupement azoté que l'auteur admet exister à l'état de nitrite OAzO. Ce produit, réduit par le zinc en milieu alcoolique, donne un composé fusible à 91-92° identique à la *carvénonoxime* de M. Wallach. Pour être certain que l'arrangement moléculaire du nitrosite de terpinène et de son produit de nitration est le même en ce qui concerne la chaîne carbonée, l'auteur a également réduit le nitrosite lui-même. Il se fait, dans cette réduction, une faible quantité de *carvénone*. La carvénonoxime possédant la formule I, on peut admettre que le terpinène peut être représenté par le schéma II.

```
      CH3                      CH3
       |                        |
      CH                        C
     /  \                     // \
  H2C    C=AzOH            H2C    CH
   |     |                  |     |
  H2C    CH                H2C    CH
     \  //                    \  //
       C                        C
       |                        |
      CH                       CH
     /  \                     /  \
  CH3    CH3               CH3    CH3
      (I)                      (II)
```

(1) TILDEN. — *Chem. Soc.*, LXXXV, 759. — (2) BELLONI. — *Chem. Centralbl.*, **1906**, I, 360.
(3) DODGE. — *Am. chem. Soc.*, XXIV, 642. — (4) SCHINDELMEISER. — *Journ. Soc. phys. chim. R.*, XXXV, 75.
(5) G. WAGNER, MOYCHO et ZIENKOWSKI. — *D. Chem. G.*, XXXVII, 1032.
(6) MOYCHO et ZIENKOWSKI. — *Ann. Chem.*, CCCXL, 17. — (7) AMENOMIJA. — *D. chem. G.*, XXXVIII, 2730.

Cependant, cette formule n'est pas absolument démontrée, car il a pu y avoir une transposition moléculaire lors de l'action de l'acide nitrique sur le nitrosite, et lors de la réduction du nitrosite lui-même. La faible quantité de carvénone que l'on trouve pourrait être due à un semblable phénomène.

Phellandrène. — M. Semmler [1] a oxydé le phellandrène brut au moyen du permanganate, en vue de déterminer sa structure. Le produit d'oxydation renfermait, en même temps que du *cinéol* et du *cymène*, de l'acide α-oxy-β-isopropylglutarique et de l'acide α-oxy-isopropyladipique. M. Semmler conclut en faveur de l'existence deux carbures dans le phellandrène brut : le phellandrène normal et le pseudo-phellandrène :

CH^3 — C ; HC, CH ; H^2C, CH ; CH — C^3H^7

Phellandrène normal

CH^2 = C ; H^2C, CH ; H^2C, CH ; C — C^3H^7

Pseudo-phellandrène

le premier correspondant à l'acide α-oxy-isopropylglutarique,

$$CO^2H - CH^2 - \underset{\displaystyle C^3H^7}{\underset{|}{CH}} - CHOH - CO^2H$$

le second à l'acide α-oxy-isopropyladipique,

$$CO^2H - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle C^3H^7}{\underset{|}{CH}} - CHOH - CO^2H.$$

Le phellandrène de l'essence de fenouil d'eau étant différent des phellandrènes d'autres provenances, M. Wallach [2] a été amené à étudier les divers terpènes que voici : phellandrène gauche de l'essence d'eucalyptus ; phellandrène droit de l'essence d'élémi ; phellandrène droit de l'essence de fenouil amer ; phellandrène droit de l'essence de fenouil d'eau.

Les phellandrènes de l'élémi et du fenouil amer sont identiques au double point de vue physique et chimique ; le phellandrène gauche de l'eucalyptus est l'inverse optique du précédent. Quant à celui du fenouil d'eau, il est différent chimiquement du phellandrène dont il vient d'être question. En résumé, M. Wallach classe ainsi les phellandrènes examinés :

α-phellandrène droit (élémi et fenouil amer).
α-phellandrène gauche (eucalyptus).
β-phellandrène droit (fenouil d'eau).

Les caractères de l'*α-phellandrène* sont les suivants :

Point d'ébullition : 61° sous 11 millimètres ; n_D = 1,4732 ; d_{19} = 0,8440.

Le nitrite existe sous les modifications connues : l'une, la modification β, la plus soluble dans l'acétone, fond à 105° ; l'autre, la modification α, fond à 112-113° ou à 113-114°. Les deux phellandrènes inverses donnent des nitrites inverses. L'isomérie des nitrites est purement physique.

Le *β-phellandrène* bout à 57° sous 11 millimètres ; sa densité = 0,8520 ; n_D = 1,4788 ; $[d_D]$ = + 18°,54.

Le nitrite est plus soluble que celui de l'α-phellandrène. Il existe sous deux modifications ; l'α fusible à 102° et lévogyre ; la β fusible à 97-98°, inactive et plus soluble.

L'α et le β-phellandrène sont représentés respectivement par les formules I et II :

CH^3 — C ; HC, CH ; H^2C, CH ; CH — CH ; CH^3 CH^3

(I)

CH^2 = C ; H^2C, CH ; H^2C, CH ; CH — CH ; CH^3 CH^3

(II)

Myrcène et Ocymène. — M. Semmler découvrit, en 1891, le premier terpène acyclique, l'anhydrogéraniol, obtenu par synthèse. Il existe également des terpènes acycliques naturels : le myrcène et l'ocymène dont M. Enklaar [3] vient d'étudier les relations :

L'ocymène s'extrait des feuilles de basilic. Il a pour densité à 15°, 0,8031 et n_D = 1,4857 à 18°.

Le myrcène a pour densité d_{15} = 0,8013 ; n_D = 1,4700 à 19°. L'ocymène est stable, tandis que le myrcène se résinifie même à l'abri de l'air et de la lumière.

Tous deux donnent, par hydrogénation, le même carbure $C^{10}H^{18}$.

Ils renferment trois doubles liaisons dont l'une peut être saturée par l'hydrogène, les deux autres

(1) Semmler. — *D. chem. G.*, XXXVI, 1749.
(2) Wallach. — *Ann. Chem.*, CCCXXXVI, 9.
(3) Enklaar. — *Dissert. inaug.*, Utrecht, 1905.

par le brome. Par oxydation de l'ocymène, M. Enklaar a obtenu de l'acide malonique. Il déduit de ces faits, pour les deux terpènes, les formules de constitution :

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH = \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} - CH = CH^2$$

Ocymène

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^2}{\overset{|}{C}} - CH = CH^2.$$

Myrcène

Cette formule du myrcène est bien celle que j'avais proposée en 1900 pour représenter ce corps (1).

Par hydratation du myrcène au moyen de l'acide acétique en présence d'acide sulfurique, on obtient un alcool inactif $C^{10}H^{18}O$, le *myrcénol*, considéré par MM. Power et Kleber comme identique avec le linalol, par M. Barbier et M. Semmler comme différent de cet alcool. En réalité, la phényluréthane du linalol actif fond à 64°, celle du linalol racémique à 66° et celle du myrcénol à 68°. M. Enklaar en conclut qu'il n'y a pas identité entre le linalol et le myrcénol.

La phényluréthane de l'*ocyménol* fond à 72°.

Sesquiterpènes, $C^{15}H^{24}$.

Le nombre des sesquiterpènes que l'on signale dans les huiles essentielles augmente constamment, mais en réalité il en est bien peu qui soient parfaitement caractérisés et moins encore dont l'étude ait été approfondie.

Les mieux connus sont : le cadinène, le caryophyllène, l'humulène, la gingibérène, l'α et le β-santalène, le cédrène.

Parmi les sesquiterpènes nouveaux découverts récemment, je citerai : l'*aromadendrène*, des essences d'eucalyptus, le *cryptène*, de l'essence de *Cryptomaria Japonica* (Conifères) (2) ; le *gonostylène*, produit de déshydratation du gonostylol contenu dans l'essence de *Gonostylus miquelianus* T. et B. ; le *limène* contenu dans plusieurs essences d'hespéridées, le *carlinène* de l'essence de carline.

Essence de Baume d'Orégon (*Pseudotsuga mucronata* Sudworth). — Cette essence, d'après M. Rabak (3), renferme une proportion considérable de *pinène gauche*. Une essence provenant du baume d'*Abies amabilis* renfermait du *pinène gauche* et probablement du *limonène gauche*.

Essence de Copahu (*Copaïfera officinalis* L.). — L'essence extraite du baume de copahu du Surinam renferme, d'après MM. van Itallie et Nieuwland (4), du *cadinène* et un alcool sesquiterpénique fusible à 113°,5-115°.

Essence de Cyprès (*Cupressus sempervirens* L.). — Cette essence a eté l'objet d'une étude approfondie qui a fait connaître sa composition : *pinène droit*, *sylvestrène droit* (terpène très rare), *camphène droit*, *cymène* (1-2 %), *cadinène gauche*, *furfurol*, *terpinéol droit* fusible à 35° (à l'état d'éthers acétique et valérianique), *sabinol* (?), un alcool à odeur de rose, une cétone à odeur rappelant à la fois la menthone et la thuyone (semicarbazone fusible à 177-178°), enfin le camphre de cyprès (15 %). Ce camphre de cyprès est un alcool sesquiterpénique (point de fusion : 86-87° ; point d'ébullition : 290-292°), qui est identique au *cédrol*, avec cette seule différence qu'il est inactif (5).

Essence de Houblon (*Humulus lupulus* L.). — En dehors de l'*humulène*, $C^{15}H^{24}$, qui constitue les deux tiers de l'essence, M. Chapman (6) a caractérisé dans celle-ci la présence d'un peu de *dipentène*, d'un terpène qui paraît être identique au *myrcène*, du *linalol*, d'un acide qui paraît être l'*acide isononylique* (cet acide à l'état d'éther), probablement aussi un *éther du géraniol*.

Essence de Schinus molle L. — On sait que cette essence contient, selon toute probabilité, du *pinène*, ainsi que du *carvacrol*. Mais la majeure partie est formée de *phellandrène*. M. Wallach (7) a montré que ce phellandrène renferme surtout l'isomère α droit.

Essences dont le constituant principal n'est pas déterminé.

Essence d'Amorpha fructicosa L. — L'essence de feuilles d'*Amorpha fructicosa*, étudiée par M. V. Pavesi (8), renferme un terpène, du *cadinène* et un autre sesquiterpène que l'auteur appelle *amorphène*.

Essence d'Artemisia herba d'Algérie. — Elle renferme 31 % d'éther, 12 % d'alcool libre, du *cam-*

(1) E. Charabot. — *Thèse pour le Doctorat ès Sciences physiques*, p. 17.
(2) K. Keimazu. — *Pharm. Centralbl*, XLVI, 836
(3) Rabak. — *Pharm. Review.*, XXII, 293 ; XXIII, 46.
(4) Van Itallie et Nieuwland. — *Chem. Centralbl.*, **1904**, II, 1223.
(5) Schimmel. — *Bull.*, avril 1 04, 40 ; oct. **1904**, 25.
(6) Chapman. — *Journ. chem. Soc.*, LXXXVI, 505.
(7) Wallach. — *Nachr. K. ges. Wiss.*, Gœttingen, **1905**, I, 2.
(8) Pavesi. — *Ann. della Soc. chim. di Milano*, XI, 3 et *Chem. Centralbl.*, **1904**, II, 224.

phène gauche, du *cinéol*, du *camphre gauche*. Les acides combinés sont l'*acide caprylique* et l'*acide caprique* (1).

Essence d'Artemisia vulgaris L. *du Japon*. — Elle contient du *cinéol* et probablement de la thuyone (2).

Essence de feuilles de Boldo (*Pneumus Boldo* Mol.). — Elle paraît contenir de l'eugénol, des terpènes non saturés et des sesquiterpènes. Le *terpinéol* y a été identifié (3).

Essence de Cresson de Para (*Spilanthes oleracea* Jacquin). — Renferme notamment un carbure $C^{15}H^{30}$, le *spilanthène* (4).

Essence de Cryptomaria Japonica. — D'après M. Kimoto (5), cette essence renferme un composé $C^{30}H^{48}O$, le *sugiol*. M. Keimazu (6) en a extrait un sesquiterpène voisin du cadinène, auquel il donne le nom de *cryptène*, et un phénol polyatomique donnant le dérivé dibromé $C^{11}H^{14}Br^2O^3$.

Essence de Gingembre (*Amomum zingiber* L.). — Les constituants de l'essence de gingembre connus jusqu'ici étaient : le *camphène*, le *phellandrène*, le *gingibérène*. On a pu en extraire, en outre, du *cinéol*, du *bornéol*, un alcool à odeur de géraniol et du *citral* (7).

Essence d'Hysope (*Hyssopus officinalis* L.). — D'après MM. Genvresse et Verrier (8), cette essence renferme du *cinéol* et un alcool $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 210-223° sous 740 millimètres.

Essence de Magnolia Kobus D. C. — Contient de faibles quantités de *citral*. D'après son odeur, elle paraît renfermer, en outre, une forte proportion de safrol (9).

Essence de Mille-feuille noble (*Achillea nobilis* L.).— D'après M. Aubert (10), cette essence renfermerait du *cinéol*, une petite quantité de produit aldéhydique et un carbure $C^{10}H^{20}$. Mais d'après M. P. Echtermeyer (11), elle ne contient ni aldéhydes, ni cétones, ni cinéol, par contre il y signale la présence de 18,2 °/$_0$ d'éthers (calculés en $CH^3COOC^{10}H^{17}$), 13,1 °/$_0$ d'alcools $C^{10}H^{18}O$ libres, un phénol, un acide solide (acide caproïque ?), les *acides acétique* et *formique*, une huile bleue, enfin, comme alcools, le *bornéol* et peut-être le linalol.

Essence de Monodora myristica Dunal.— Les graines de *Monodora myristica* donnent une huile essentielle dans laquelle M. Thoms (12) a signalé les principes suivants : *limonène*, composé $C^{10}H^{16}O$ probablement identique au myristicol (20 °/$_0$), enfin une faible proportion de phénols et d'acides libres.

Essence de Piper Volkensii. — Contient des alcools et des éthers, l'un des alcools possède les caractères d'un alcool primaire. La fraction principale paraît renfermer un safrol méthoxylé, elle contient aussi du *limène* (13).

Essence de Tethranthera polyantha var. citrata Nees. — L'essence extraite de l'écorce contient des aldéhydes, probablement un mélange de citral et de citronnellal.

L'essence des feuilles semble ne contenir, comme aldéhyde, que du citral. On y trouve aussi du *cinéol* (14).

Essence de Tubéreuse (*Polyanthes tuberosa*). — L'essence de tubéreuse a été étudiée par M. A. Hesse (16) qui y a caractérisé : le *benzoate de méthyle* (?), le *benzoate de benzyle*, l'*alcool benzylique*, le *salicylate de méthyle*, l'*anthranilate de méthyle*.

---

(1) Grimal. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI, 694. — (2) Schimmel. — *Bull.*, oct. **1903**, p. 82.
(3) Tardy. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), XIX, 132.
(4) Gerber. — *Arch. der Pharm.*, CCXLI, 270. — (5) Kimoto. — *Chem. Zeit.*, Rep. XXVI, 175.
(6) Keimazu. — *Pharm. Centralbl.*, XLVI, 836. — (7) Schimmel. — *Bull.*, oct. **1905**, 36.
(8) Genvresse et Verrier. — *Bull. Soc. chim.*, (3), XXVII, 839.
(9) Schimmel. — *Bull.*, oct. **1903**, 82. — (10) Aubert. — *Am. chem. Soc.*, XXIV, 778.
(11) Echtermeyer. — *Arch der Pharm.*, CCXLIII, 238.
(12) Thoms. — *Ber. Deutsch. Pharm. Ges.*, XIV, 39.
(13) Schmidt et Weilinger. — *D. chem. G.*, XXXIX, 652.
(14) Schimmel. — *Bull.*, avril **1905**, 87. — (16) Hesse. — *D. chem. G.*, XXXVI, 1459.

ÉCLAIRAGE

Sur l'équilibre de l'eau et du gaz dans la flamme de Bunsen et sur la détermination chimique de la température des flammes

Par MM. **F. Haber** et **F. Richardt.**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, p. 809, XLVII)

Ce mémoire est une tentative d'explication des phénomènes qui se produisent dans les gaz en combustion, au point de vue physico-chimique. Nous nous sommes basés sur des expériences antérieures sur les flammes, sur des mesures de température des flammes, et sur les rapports physico-chimiques des gaz de la flamme entre eux, ce que nous appellerons brièvement l'équilibre de l'eau et du gaz.

Des recherches de ce genre ont été entreprises depuis plusieurs années dans l'institut chimico-technique de l'école technique de Carlsruhe, sur l'initiative du Prof. Bunte. La partie expérimentale de ce mémoire est souvent connexe à ces recherches et l'aide du Prof. Bunte nous a été d'un grand secours.

Le cadre de cette étude est borné à la combustion dans l'air du gaz d'éclairage et du gaz d'éclairage mélangé d'acide carbonique. La question n'est donc pas épuisée, les résultats que nous avons obtenus montrent au contraire un nouveau procédé d'étude de ces équilibres.

Robert Bunsen découvrit le brûleur qui porte son nom vers 1850 ; en 1859, Lunge (*Lieb. Ann.*, CXII, 209) fixait comme il suit la composition du mélange gazeux qui s'élève dans le brûleur :

Air	68,13 %
Gaz	31,78 »

Quelques années plus tard, en 1873, Blochmann (*Lieb. Ann.*, CLXVIII, 295) étudiait la composition des gaz dans la flamme même par les procédés dont s'étaient servi antérieurement Hilgard (*Lieb. Ann.*, XCII, 129) pour la flamme des lampes et Landolt (*Pogg. Ann.*, XCIX, 389) pour celle des becs papillon.

On divise généralement la flamme du brûleur Bunsen en trois parties ; 1° La zone interne verte ; 2° l'enveloppe bleu pâle ; 3° la zone intermédiaire. C'est la zone interne qu'étudia d'abord Blochmann. Il aspirait les gaz au moyen d'un tube de platine débouchant dans cette partie de la flamme et il lui assigna la composition suivante :

H^2	= 3,49	centimètres	cubes
CH^4	= 1,23	»	»
CO	= 2,76	»	»
Az^2	= 83,47	»	»
CO^2	= 9,05	»	»
H^2O	= 25,31	»	»
	= 125,31	centimètres	cubes

L'analyse montre que l'oxygène de l'air mélangé aux gaz a totalement disparu dans la zone interne et qu'il s'est produit un mélange de H^2, CO, CO^2, H^2O, ou comme on dit aujourd'hui, des quatre corps qui participent à l'équilibre de l'eau et du gaz représenté par l'équation :

$$CO^2 + H^2 \rightleftarrows CO + H^2O$$

Nous trouvons en outre une quantité importante d'azote et un peu de méthane. Ce gaz est de beaucoup le composant le moins combustible du gaz d'éclairage. Ce fait résulte de l'expérience que les flammes frappant une paroi froide ; les produits comburés des moteurs à explosion renferment toujours un peu de méthane. Il faut donc, aussi dans le cas qui nous occupe, considérer le méthane comme un reste non comburé du gaz primitif.

On ne peut dire néanmoins s'il ne peut s'équilibrer avec les autres gaz en présence par l'intermédiaire de réactions réversibles. Dans la zone extérieure de la flamme, la combustion en CO^2 et H^2O devient complète.

Les résultats obtenus par Blochmann sont restés isolés. Les nombreuses autres études que nous possédons sur les flammes sont de thème différent. Il s'agit de la luminosité ou de la non luminosité (Kersten, Wibel, Heumann, Smithells, Lewes) ou de la présence de traces de certains gaz. C'est ainsi que Ludekind (*Lieb. Ann.*, CCXLVII, 122) y trouve du cyanogène, Berthelot de l'acétylène et von Thann (*Journ. prak. Ch.*, CIX, 415) de l'ozone.

Les explosions avec une quantité insuffisante d'oxygène

La méthode de Blochmann est peu attrayante à cause des perturbations introduites dans la flamme par l'aspiration, par la substance même du tube, etc... Il paraît beaucoup plus avantageux de provoquer autrement le phénomène qui se produit dans la zone interne de la flamme afin de l'observer sans risquer de le modifier.

Si l'on considère la zone interne de la flamme du brûleur de Bunsen comme une zone d'explosion d'où les gaz s'échappent avec la même vitesse que celle que l'explosion met à se produire, on est conduit à imiter le phénomène en faisant exploser dans un eudomiètre le mélange gazeux. Déjà en 1853, Bunsen (*Lieb. Ann.*, LXXXV, 136) avait étudié des explosions de ce genre sur un mélange d'oxyde de carbone et de gaz tonnant et cru pouvoir établir ainsi le phénomène remarquable de la répartition instantanée de l'oxygène entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone. E. von Meyer (*Journ. prak. Ch.*, X, 273) a fait aussi des observations du même genre, Hortsmann (*Lieb., Ann.*, CXL, 228) montra ensuite que les expériences de Bunsen étaient faussées par le fait que les gaz qu'il employait renfermaient des quantités variables de vapeur d'eau. En tenant compte de celle-ci, on constatait que le phénomène n'était pas instantané mais qu'il se produisait des variations continues régies par la loi des masses.

Horstmann a montré que lors de l'explosion l'équilibre de l'eau et du gaz s'établit suivant l'équation :

$$\frac{[H^2O] \times [CO]}{[CO^2] \times [H^2]} = K$$

dans laquelle K est la constante d'équilibre et où les symboles entre parenthèses représentent la concentration des corps considérés. Dans notre cas, le rapport des concentrations est celui des volumes, égal à celui des pressions partielles.

Théoriquement, la valeur de K ne varie pas avec la pression mais seulement avec la température.

La variation avec la température dépend de la variation de la tonalité thermique du processus, celle-ci, à son tour, est en relation avec le coefficient de température des diverses chaleurs spécifiques. La connaissance de ces coefficients manquait à Hortsmann ; il ne pouvait donc établir théoriquement la variation de K avec la température.

De 1880 à 1890, Mallard et Lechatelier ont étudié les coefficients de température des chaleurs spécifiques jusqu'à des limites élevées. Ils opéraient en déterminant la pression d'explosion d'un mélange gazeux de composition connue. Langen a repris les expériences de Mallard et Lechatelier avec des procédés manométriques plus parfaits. Il semble qu'il lui ait échappé que ces savants ont abandonné les méthodes manométriques pour prendre celle de la dépression causée par un burin dans un bloc de cuivre ou qu'il n'ait pas reconnu les avantages de ce dernier procédé. Nous nous servirons des données des savants français en indiquant toutefois à titre de comparaison celles de Langen. Les résultats de Mallard et de Le Chatelier ont permis à Hoitzema (*Zeits. physik. Ch.*, XXV, 686) de déduire des chiffres de Horstmann la variation de K avec la température. La base de son calcul est la tonalité thermique suivante déterminée par Berthelot :

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O - 10\,000 \text{ calories}$$

et les valeurs de Mallard et Lechatelier par la chaleur spécifique à pression constante :

$c = 6{,}76 + 0{,}00122\, t$ pour les gaz permanents
$c_1 = 7{,}78 + 0{,}00286\, t$ pour la vapeur d'eau
$c_2 = 8{,}5 + 0{,}00387\, t$ pour l'acide carbonique.

Il en résulte, pour la tonalité thermique de la réaction précitée :

$$Q = 10\,232 - 0{,}1685\,T - 0{,}00101\,T^2$$

T étant la température absolue. Q étant ainsi connu en fonction de la température on peut déterminer K aussi en fonction de la température au moyen de l'équation des isochores de réaction de Van't Hoff. Ce calcul effectué par Luggin (*G. fur. Gasbel.*, **1898**, 713) puis par Hahn (*Ibid.*, **1903**, 65) conduit à l'équation (en log. décimaux) :

$$\log K = -\frac{2\,232}{T} - 0{,}08463 \log T - 0{,}002203\,T + \text{const.}$$

K passe par un maximum pour Q = 0. Hoitsema déduit des chiffres de Hortsmann un maximum de K = 6,25 au voisinage de 2 825° ; l'accord est satisfaisant.

Hoitsema a étudié aussi les résultats de Macnab et Ristori (*Proc. Roy. Soc.*, LVI (**1894**) 8) sur la composition de divers mélanges gazeux provenant de l'explosion de divers explosifs solides. Ces mélanges renfermaient CO, H^2, CO^2, H^2O et un peu de CH^4. Le calcul de ces chiffres donne des résultats très différents de ceux qu'on obtient en utilisant les valeurs de Horstmann. Hoitsema pensa qu'ils étaient faussés par des influences secondaires et n'alla pas plus loin. Il n'a pas pris garde que Bötsch (*Lieb. Ann.*, CCX, 207) et Dixon (*Phil. Tr. Roy. Soc.*, CLXXV (**1884**), 618) ont mis en doute la rectitude de l'opinion de Horstmann suivant laquelle les explosions à l'eudiomètre fournissent des résultats exacts par le calcul de la constante d'équilibre. Les expériences de Dixon, en particulier, sont telles qu'on ne peut guère contredire Nernst quand il déclare inapplicables à cet objet les études sur les explosions avec une quantité insuffisante d'oxygène. Ce procédé n'a pu conduire à des applications aux phénomènes qui se produisent dans les flammes en raison de l'influence des parois et des conditions expérimentales.

Division de la flamme

Explosion permanente dans un espace sans parois

En 1891, Teclu (*Journ. prak. Chem.*, XLIV, 246) a indiqué un procédé qui permet de séparer artificiellement les zones interne et externe de la flamme. On peut ainsi, en *divisant la flamme*, obtenir les produits de combustion sans faire intervenir l'influence nuisible des parois de l'endiomètre. Comme le montrent les figures 1 et 2, la zone interne brûle séparément et librement, sans toucher les parois. Cette flamme brûle sans être en contact avec l'air extérieur et doit être considérée comme une zone d'explosion permanente.

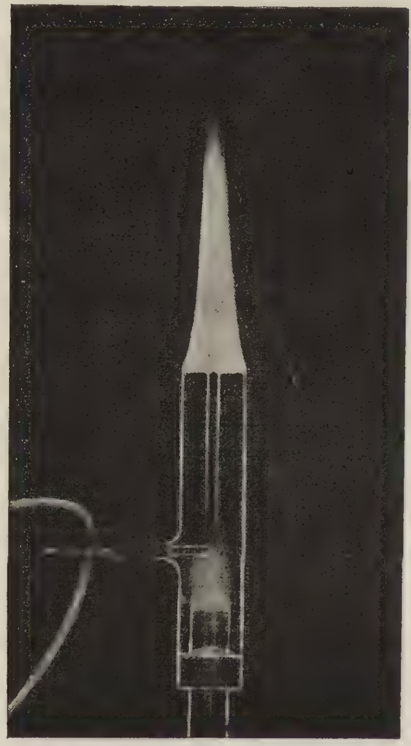


Fig. 1.

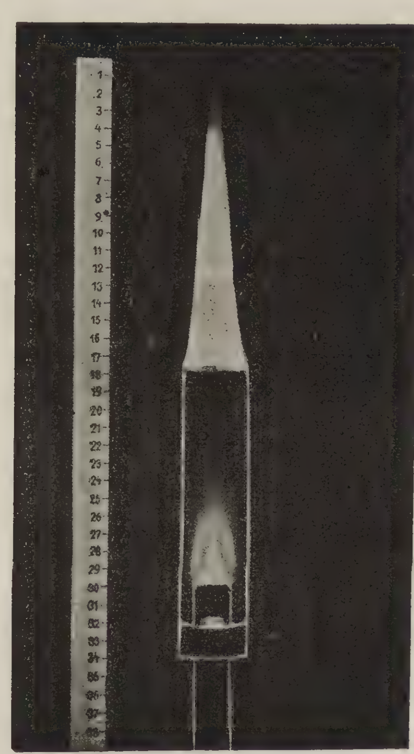


Fig. 2.

Indépendamment de Teclu, Smithells et Ingle (*Journ. Chem. Soc.*, LXI, 204) ont employé ce procédé dans leurs recherches sur les flammes des hydrocarbures. Leurs essais sont connexes de ceux de Blochmann, ils déterminent la composition des gaz fournis par la zone interne isolée. Il ne semble pas qu'ils aient communiqué le détail de leurs expériences. D'après leurs résultats ils calculent la valeur de l'expression

$$\frac{[CO] \times [H^2O]}{[CO^2] \times [H^2]}$$

et trouvent pour le gaz d'éclairage 3,28, 3,21 et 3,67 comme valeur de K.

Mais, influencés par les résultats de Dixon qui, au moyen de l'eudiomètre, trouvait que K devait être voisin de 4 et indépendant de la température, ce qui est contraire à la thermodynamique, ils n'ont pas déterminé la température de la flamme ; tout au moins ils ne l'indiquent pas.

C'est en cet état que nous avons repris cette étude. Nous avons conservé le procédé de Teclu et de Smithells et Ingle dans ses grandes lignes en en modifiant les détails. Nous avons tenté, par divers procédés, de mesurer la température de la flamme et nous avons étudié ses relations avec la constante de l'équilibre eau-gaz. Il s'agit tout d'abord de savoir si l'équilibre qui s'établit dans la zone interne de la flamme correspond bien à sa température. On ne pouvait guère s'attendre à de très bons résultats, étant donné ce que l'on sait sur la vitesse des phénomènes chimiques au-dessus de 1 000°. En effet, cet équilibre devrait se modifier quand les gaz passent de la région chaude à la région froide. Or, cette hypothèse n'est pas exacte ainsi que le montrent nos expériences. Nous avons prouvé que

l'équilibre eau-gaz s'établit dans la zone interne sans se modifier par refroidissement, ceci nous permet de déduire de la composition des produits formés dans cette zone et des isochores de réaction de l'équilibre eau-gaz, la température de la zone interne. Nous avons ainsi créé un nouveau procédé de la température des flammes.

Nous remarquerons d'abord que l'équilibre s'établit presque instantanément dans la zone interne portée à 1 300° ou 1 500°, sans se modifier dans la zone de refroidissement. C'est là le premier exemple d'une réaction qui se passe lentement dans un système gazeux homogène porté au rouge blanc, en même temps que l'on constate qu'elle peut être fortement accélérée dans un cas déterminé.

La flamme d'un brûleur Bunsen constitue un espace limité par deux surfaces de combustion. La définition de la surface interne, la zone verte, est donnée par la condition que la vitesse de progression de la combustion est égale à la vitesse du débit du mélange de gaz et d'air. La définition de la surface externe est donnée par la condition que la quantité apportée d'oxygène atmosphérique doit être précisément égale au débit des gaz combustibles qui peuvent encore être transformés en eau et en acide carbonique. Nos recherches montrent que la zone interne constitue la zone d'établissement de l'équilibre eau-gaz.

La zone interne émet une lumière verte caractéristique assez forte pour qu'on distingue nettement cette partie de la flamme à travers l'enveloppe extérieure et les gaz qui sont compris entre les deux zones. Nombre de physiciens ont conclu de là à une très haute température de la partie interne. Nos expériences montrent que ce n'est sûrement pas le cas et qu'il s'agit seulement d'un phénomène de luminescence. Ceci nous conduit à la loi suivante : La réaction qui conduit, dans la zone interne, à l'établissement de l'équilibre eau-gaz, conduit à la transformation en radiations de faible longueur d'onde d'une quantité d'énergie supérieure à celle que nécessiterait la seule température produite.

Nouvelles recherches sur l'équilibre eau-gaz

Depuis les expériences de Horstmann et de Dixon, on a souvent déterminé, par d'autres méthodes, l'équilibre :

$$CO^2 + H^2 \rightleftharpoons CO + H^2O$$

Luggin a déjà utilisé les mesures faites par Harries (*J. f. Gasbeleucht.*, **1894**, 82) sous la direction de Bunte. Le procédé consistait à diriger de la vapeur d'eau sur du carbone incandescent et à analyser les gaz formés. On mesurait la température au moyen d'alliages à point de fusion croissant. Voici les valeurs calculées par Luggin :

Température t	H^2	CO^2	CO	H^2O	Courant gazeux litres/minutes	K observé	K calculé
674	8,41	3,84	0,63	87,12	0,9	1,70	0,49
758	22,28	9,23	2,67	65,82	1,8	0,85	0,70
838	28,68	11,29	6,04	54,04	3,66	1,01	0,98
838	32,77	12,11	7,96	47,15	3,28	0,94	0,98
861	36,48	13,33	11,01	39,18	5,3	0.89	1,07
954	44,43	5,66	32,7	17,21	6,3	2,25	1,41
1010	47,3	1,45	48,2	3,02	6,15	2,12	1,65
1060	48 84	1,25	46,31	3,68	9,8	2,78	1,88
1125	50,73	0,60	48,34	0,303	11,3	0.48	2,11

Récemment Hahn (*Zeits. phys. Ch.*, XLII, 705) a repris le même problème avec infiniment plus de soin, mais avec un résultat presque identique. En étudiant, avec le platine comme substance de contact, l'équilibre soit à partir de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau, soit à partir de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène, il a obtenu les résultats suivants :

Température t	Température absolue T	K observé	K calculé	Température t	Température absolue T	K observé	K calculé
786	1059	0,81	0,80	1086	1359	1,95	1,96
886	1159	1,19	1,15	1205	1478	2,10	2,49
986	1259	1,54	1,54	1405	1678	2,49	3,37
1005	[1278]	1,68	1,62				

On a calculé les autres valeurs de K à partir de celle déterminée à 986°. Il est très surprenant qu'aux hautes températures l'extrapolation des valeurs de Hahn conduise presque exactement au maximum indiqué par Hoitsema,

$$K_{max} + 6,25 \text{ à } 2\,825°$$

et contre lequel Dixon a donné des arguments si probants. Des essais de Hahn on peut conclure que ceux de Boudouard (*Bull. Soc. Chim.*, [3], XXV, 484). effectués presque en même temps, sont entachés d'erreurs importantes.

Hahn n'a pas fait état des valeurs de Langen, mais ses résultats concordent bien avec la théorie soit qu'on les emploie, soit qu'on utilise celles de Lechatelier et Mallard. Avec les premières et en tenant compte des déterminations de Berthelot, on trouve :

$$Q = 10\,298 - 0{,}5543\,T - 0{,}00045\,T^2$$

et

$$\log K = -\frac{2\,245}{T} - 0{,}2783 \log T - 0{,}0000981\,T + \text{const.}$$

Pour calculer la constante d'intégration on utilise la valeur de Hahn

$$K_{T=1259} = 1{,}54$$

ce qui donne

$$\text{const.} = 2{,}957$$

C'est ainsi qu'on déduit les valeurs suivantes :

t^0	T^0	Valeurs de Langen		Valeurs de Le Chatelier et Mallard	
		K	Q	K	Q
727	1000	0,60	9293	0,622	9053
1027	1300	1,76	8817	1,71	8307
1327	1600	3,21	8259	3,03	7376
1627	1900	4,75	7621	4,45	6265
1927	2200	6,18	7081	5,59	5377

Comme on le voit, les différences ne deviennent sensibles qu'au-dessus de 1 400°. Hahn ne pouvait atteindre cette température avec son four. Au-dessus de 1 100°, il a constaté lui-même des divergences importantes avec la théorie. Il penche à l'attribuer, sans trancher la question, à une dissociation de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Mais d'après Le Chatelier et de Langen, jusqu'à 1 700° cette dissociation est nulle (1). Il faut considérer les mesures de Hahn entre 786° et 1 086° comme les données les plus certaines que nous possédions sur l'équilibre eau-gaz.

Dispositif expérimental

Les figures 1 et 2 indiquent comment l'on divise la flamme ; sur l'une d'elles on a figuré une règle divisée en centimètres qui donne l'échelle. Le gaz d'éclairage brûle à l'orifice du tube d'allongement en verre d'un brûleur de Teclu. Sur le brûleur dont le tube a un diamètre de 1,6 est fixé, au moyen d'un raccord en caoutchouc, un tube de verre vertical de 2 centimètres de diamètre et de 50 centimètres environ de longueur. Il est essentiel d'avoir un tube aussi long, afin que le mélange de gaz et d'air et la vitesse d'écoulement soient constants dans toute la section du tube ; cela est nécessaire pour que la combustion dans la zone interne, très sensible, s'effectue tranquillement et sans variations notables. Sur la partie supérieure du tube de 2 centimètres de diamètre on en fixe un autre de 3,5 cm. de diamètre au moyen d'un bouchon recouvert d'un peu de mercure pour éviter toute fuite. L'ouverture libre du tube large est ainsi placée à 10 ou 12 centimètres au-dessus de celle du tube étroit. On ferme alors l'admission d'air du brûleur, on ouvre le robinet à gaz et on enflamme celui-ci à l'orifice du tube large, de façon à produire une flamme lumineuse. On ouvre alors lentement l'admission d'air, la flamme perd sa luminosité et, pour un réglage convenable, se divise comme le montrent les figures 1 et 2. On mesurait la température

(1) Le Chatelier a étudié les isothermes de dissociation de l'acide carbonique entre 1 000° et 4 000° (*Zeits. phys. Chem.*, II, 782). Nous en savons beaucoup moins en ce qui concerne la vapeur d'eau. On sera tenté de calculer la dissociation de l'eau à partir des isothermes de la dissociation de l'acide carbonique et de l'équilibre eau gaz. Si dans un système on connaît la proportion des quatre composants CO, H^2O, CO^2, H^2, la température T, la constante de dissociation a de l'acide carbonique et la constante U de l'équilibre eau-gaz, on aura évidemment, si b est la constante cherchée de dissociation de la vapeur d'eau :

$$\frac{[CO^2]^2}{[CO]^2[O^2]} = a \qquad \text{et} \qquad \frac{[H^2O]^2}{[H^2]^2[O^2]} = b$$

$$\frac{[CO]}{[CO^2]}\frac{[H^2O]}{[H^2]} = K = \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}} \qquad b = K^2 a$$

de la zone interne et de toute la partie comprise entre les zones interne et externe au moyen de couples thermo-électriques ; nous donnerons, dans un autre mémoire, le détail de la méthode. On pouvait facilement puiser les produits de combustion de la zone interne dans l'espace réservé au-dessus d'elle ; enfin on a utilisé un tube de platine refroidi par un courant d'eau placé comme le montre la figure 1. Le diamètre extérieur de ce tube était de 6 millimètres, le diamètre intérieur de 1 millimètre. Le tube était mobile horizontalement dans une bague en caoutchouc ; on pouvait ainsi le faire déboucher soit directement à la pointe de l'auréole, soit plus près des parois. Dans d'autres cas on se servait de capillaires en porcelaine, coudés à angle droit, qu'on plongeait par le haut dans le tube large, on pouvait ainsi aspirer le mélange gazeux dans la partie supérieure. En se servant simultanément du tube en platine et d'un capillaire en porcelaine on pouvait déterminer la variation de composition provoquée par le passage dans le tube de verre et par le refroidissement qu'il occasionnait. Le capillaire en porcelaine est bien échauffé par la flamme supérieure à l'endroit où il la traverse, mais il n'atteint pas le rouge parce que cette flamme est excessivement mince et n'est pas très chaude. Par contre, l'ouverture inférieure du tube capillaire de porcelaine était portée au rouge sombre. En plaçant ce tube, il faut prendre garde de ne pas amener de perturbation dans la flamme supérieure, une rentrée d'air par le capillaire peut la faire descendre et tout est à recommencer.

Les échantillons de gaz prélevé ont été traités de deux façons : 1° On aspirait le gaz au moyen d'un aspirateur à mercure, très lentement de façon à obtenir la composition moyenne des produits formés pendant un temps assez long ; 2° On aspirait le gaz à travers des tubes à chlorure de calcium et à potasse comme ceux qu'on emploie dans l'analyse élémentaire et le résidu était amené sur la cuve à eau ; on déterminait ainsi la teneur en H^2O et en CO^2. Dans ce cas on ne déterminait pas exactement le volume du gaz, mais bien le rapport pondéral

$$\frac{[H^2O]}{[CO^2]} = \varkappa$$

Comme il se pouvait qu'un peu d'eau restât condensée dans les tubes aspirateurs, on y faisait passer à la fin de l'expérience un courant d'air sec exempt de CO^2 ; mais cette partie n'était pas recueillie avec le résidu précédent afin de ne pas le diluer inutilement avec de l'air. Le mélange résiduel de H^2 et CO était analysé par la méthode de Hempel, ce qui donnait le rapport volumétrique

$$\frac{[CO]}{[H^2]} = \varkappa'$$

Le produit $\varkappa\,\varkappa'$ est évidemment égal à K. Cette double détermination gravimétrique et volumétrique présente de grands avantages. En effet, comme Bunsen déjà l'a montré, la détermination volumétrique exacte de la vapeur d'eau est très difficile. D'autre part, la déduction de cette valeur à partir des analyses des gaz initiaux et finaux conduirait à des résultats inexacts par accumulation des erreurs. D'autre part, le procédé gravimétrique pur n'est pas pratique si, après absorption de H^2O et CO^2, à côté de CO et H^2 le gaz renferme encore du méthane. Par combustion fractionnée, comme l'a indiqué Haber (*Journ. f. Gasbeuleucht.*, **1896**, 81) puis Richardt (*Ibid.*, **1904**, 566) on peut doser H^2, CO et CH^4 mais on ne peut tenir compte des traces d'acétylène.

Disons encore qu'un tube pénétrant au-dessous du bouchon en caoutchouc permettait de faire une prise du mélange gazeux avant la combustion. Ces échantillons étaient recueillis dans une burette de Bunte et analysés.

Nous nommerons, dans la suite, gaz intermédiaire les produits de la combustion de la zone interne.

Connaissant la composition du gaz initial et du gaz intermédiaire, on pouvait, à l'aide des données de Le Chatelier et Mallard ou de Langen, calculer la température atteinte par les gaz en combustion. Mais nous n'avons pas accordé à ce calcul une importance telle qu'il put nous fournir des résultats définitifs sur ce point. En particulier l'analyse du gaz initial a été faite grossièrement, au lieu que le calcul que nous indiquons exigerait des déterminations très précises. Ce mode de détermination de la température n'a pas le seul inconvénient de donner lieu à des erreurs de 100° à 200° pour des erreurs analytiques très faibles, il nécessite aussi la connaissance rigoureuse des chaleurs spécifiques, et celles-ci présentent encore quelque incertitude. Il n'y a pas grande importance à se servir des valeurs de Lechatelier et Mallard ou de celles de Langen lorsqu'on calcule la constanee d'équilibre à 1 400°, il en est autrement pour la mesure des températures. Cela provient de ce que, dans le premier cas, il ne s'agit que de la différence des chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, tandis que, dans le second, c'est la somme des chaleurs spécifiques des quatre gaz qui entre en ligne de compte.

Pour les premières séries d'expériences, les gaz étaient aspirés, dans la partie supérieure de la chambre à réaction, au moyen du capillaire en porcelaine et l'on déterminait gravimétriquement et volumétriquement $\varkappa$ et $\varkappa'$. Pour la quatrième série on a employé le dispositif suivant qui est sensiblement plus compliqué.

On aspirait simultanément les gaz produits par la combustion directement au-dessus de la pointe de la zone interne, au moyen du tube de platine refroidi à l'eau et dans la partie supérieure de la chambre à réaction au moyen d'un tube capillaire en porcelaine, de l'analyse on déduisait $\varkappa\,\varkappa' = K$. En outre on prenait en même temps des échantillons du gaz initial. Indépendamment de ces expériences et à de fréquents intervalles on déterminait le pouvoir calorifique du gaz au moyen du calorimètre de Junkers. Avant le brûleur Teclu était placé un compteur destiné à mesurer le volume du gaz consommé. Cette détermination n'a pas d'utilité pour le calcul de la constante d'équilibre, mais elle

était nécessaire pour d'autres raisons. Citons ici une de ses conséquences. Il arrivait, au début, lorsque le tube extérieur était encore froid qu'un peu d'eau de condensation se rassemblait sur le mercure. Si le niveau de celui-ci était peu au-dessous de la flamme interne, cette eau disparaissait en quelques minutes, sinon elle restait plus longtemps ; la quantité en était toujours faible. Si, en nous plaçant dans un cas très défavorable, nous l'estimons au maximum à un demi-gramme, les indications du compteur montraient que sa lente évaporation ne pouvait influer en rien sur les résultats obtenus. On brûlait, en effet, 120 à 140 litres de gaz à l'heure. L'expérience durait une demi à 1 heure. Or, 120 à 130 litres du gaz employé fournissent, par combustion, complète, 110 grammes d'eau et un peu moins dans le cas de notre combustion incomplète. Le gaz enrichi d'acide carbonique est naturellement un peu plus pauvre en hydrogène. Néanmoins il se formait à l'heure, en chiffres ronds en tous cas 50 grammes d'eau ; de sorte que si, dans les premières minutes, il se condense un demi gramme d'eau, l'erreur causée sur la concentration ultérieure en eau par la vaporisation de ce demi gramme est au plus de 1 $^0/_0$. Immédiatement avant d'effectuer les prises de gaz on faisait une détermination thermoélectrique de la température.

Mesure thermoélectrique de la température des flammes

Les expériences indiquées ci-dessus constituent une nouvelle méthode de détermination de la température des flammes. En effet, la détermination analytique de $\varkappa, \varkappa' = K$ fournit une valeur qui, comme nous l'avons vu, est fonction de la température. Connaissant cette fonction, nous pouvons déduire la température si nous connaissons une valeur de K, nous pouvons aussi comparer le résultat obtenu à celui que fournit le calcul à partir du pouvoir calorifique du gaz et des chaleurs spécifiques. Nous aurons donc une méthode chimique et une méthode calorimétrique, de mesure des températures. En raison des difficultés que présente la méthode calorimétrique nous avons recouru à un troisième procédé, la méthode thermoélectrique. La mesure au moyen du couple de Le Chatelier a été beaucoup améliorée grâce aux travaux récents de Edward R. Nichols (*Journ. Franklin Inst.*, CL, 374), de White (*J. soc. chem. Ind.*, **1902**, 1012) et de Travers. Ces expérimentateurs ont effectué leurs mesures avec des couples d'épaisseur décroissante, ce qui leur a permis de reconnaître une relation presque linéaire entre l'épaisseur du couple et la température indiquée. Ce résultat s'explique par le fait que le rayonnement, pour une même substance portée à une même température, est d'autant plus intense que la surface est plus considérable. Ceci admis, on déduit facilement des mesures faites avec deux couples d'épaisseur différente la température qu'indiquerait un élément d'épaisseur nulle. C'est la valeur qu'on désigne sous le nom de « corrigée » ou de « indépendante du rayonnement ». La comparaison des trois températures déterminées chimiquement, calorimétriquement et thermoélectriquement fournira le contrôle cherché (1).

Pour nos mesures, nous avons employé deux thermoéléments de Le Chatelier, l'un de 0,095, l'autre de 0,285 mm. de diamètre. Le second avait été gradué par le bureau physicochimique impérial allemand. La comparaison des deux appareils montra que leurs indications concordaient parfaitement dans les limites de température étudiées. On ne peut naturellement obtenir ce résultat que si l'on mesure la force électromotrice des couples par la méthode de compensation. Au galvanomètre balistique, la résistance plus forte du couple le plus fin se faisait nettement sentir. Pour éliminer l'influence de la résistance propre de l'élément, la méthode par compensation est, dans le cas de la mesure de la température des flammes, le procédé le plus commode. Pour effectuer la détermination, il faut prendre bien soin que les deux couples soient dans des régions également chaudes de la flamme. Chaque couple était placé dans deux tubes capillaires en verre, les quatre tubes capillaires étaient réunis en faisceau et soudés à angle droit à la même hauteur. On pouvait ainsi les descendre dans l'espace où brûlait la flamme intérieure. Les parties horizontales des tubes capillaires émergeaient du tube et se rendaient dans 4 godets refroidis à la glace. C'est dans ces godets qu'étaient les soudures avec les fils de cuivre reliés aux appareils de mesure. Un commutateur permettait de mettre en opposition avec la force contre-électromotrice employée l'un ou l'autre des couples. Les soudures chaudes émergeaient de 2 à 3 centimètres des capillaires ; elles étaient, au mieux, placées dans un plan horizontal et l'on s'arrangeait à les insérer dans la flamme aussi exactement que possible à égale distance à droite et à gauche de son axe vertical, leur distance était ainsi de 2 à 3 millimètres et ils se trouvaient à 1 ou 2 millimètres au-dessous de la pointe de la flamme.

Dans ces conditions, on pouvait admettre que deux éléments de même épaisseur auraient donné les mêmes indications. Si les deux éléments ne sont pas bien placés, la flamme s'attache, pour ainsi dire, à l'un d'eux et dévie de sa position initiale ; les mesures doivent donc être faites avec beaucoup de soin et d'attention. On extrapole à l'épaisseur nulle en ajoutant à la valeur fournie par l'élément le plus mince la moitié de la différence de force électromotrice que présentent les deux éléments. Pour que cette correction présentat le maximum de précision, on avait donné aux soudures l'épaisseur la plus voisine possible de celle des fils eux-mêmes, ce à quoi on ne pouvait évidemment arriver que d'une façon approximative. Nous avons aussi effectué des mesures, citées plus loin, sur la température, non de l'endroit le plus chaud, mais de toute la zone interne du gros tube.

On détermina ainsi les température indiquées en divers points par les deux éléments, ce qui permit d'établir une table de correction pour les indications du couple le plus épais et le galvanomètre balistique. C'est ainsi qu'ont été effectuées les trois premières séries de mesure.

(1) Van t'Hoff (*Vorlesungen*, I, 214), dit Le Chatelier, a trouvé presque exactement la même température par mesure thermoélectrique et par la chaleur de combustion pour la flamme de l'oxyde de carbone. Cette affirmation est erronée.

Calcul de la température d'après les analyses

Nous allons développer ce calcul pour un mélange d'air et de gaz d'éclairage, soient les compositions suivantes :

Gaz intermédiaire		Gaz d'éclairage	
CO^2	a °/₀	O^2	f °/₀
CO	b »	Az^2 (1)	c' »
H^2	c »	Gaz d'éclairage	g »
CH^4	d »		
Az^2	e »		

100 volumes de gaz initial donnent par combustion $100\,\frac{e'}{e}$ volumes de gaz intermédiaire de la composition suivante :

CO^2	$a\,\frac{e'}{e}$
CO	$b\,\frac{e'}{e}$
H^2	$c\,\frac{e'}{e}$
CH^4	$d\,\frac{e'}{e}$
Az^2	e'
Total	$100\,\frac{e'}{e}$

Les 100 volumes de gaz initial ayant traversé le compteur, ils arrivent saturés d'humidité à l'orifice du brûleur. Il n'y a pas lieu de déterminer exactement cette teneur, de sorte qu'on peut la fixer à 2 centimètres cubes de vapeur d'eau. Dans le gaz intermédiaire, ces 2 centimètres cubes de vapeur d'eau viennent s'ajouter à la quantité d'eau produite par la réaction, quantité qu'on peut facilement déduire des données analytiques indiquées ci-dessus. Soient en effet h la teneur du gaz d'éclairage en CO^2, i sa teneur en CO. Il s'est évidemment formé par combustion.

$$\frac{ae'}{e} - \frac{gh}{100} \quad \text{volumes} \quad CO^2$$

et

$$\frac{be'}{e} - \frac{gi}{100} \quad \text{»} \quad CO$$

Pour la combustion du carbone il a fallu :

$$z = \frac{ae'}{e} - \frac{gh}{100} + \frac{be'}{2e} - \frac{gi}{200} = \frac{(2a+b)e'}{2e} - \frac{(2h+i)g}{200} \quad \text{volumes d'oxygène}$$

La quantité disponible d'oxygène étant f, il reste pour la formation de l'eau

$$f - z \quad \text{volumes}$$

et le volume de vapeur d'eau formé est

$$2(f-z)$$

Ce calcul nous donne la quantité de vapeur d'eau formée par combustion du gaz initial sec ; il est trop compliqué pour donner des valeurs exactes. Il est beaucoup plus simple de déduire cette valeur de la détermination de x et x'.

Les 100 molécules de gaz initial sont échauffées par la chaleur libérée dans leur combustion. Cette chaleur est la différence entre le pouvoir calorifique de 100 molécules de gaz initial et le pouvoir calorifique de $\frac{100\,e'}{e}$ molécules de gaz intermédiaire produit, tous deux étant supposés à l'état normal. Le pouvoir calorifique à 0° et sous 760 millimètres du gaz sec est donné par le calorimètre de Junker et

(1) L'azote provient de l'air pour la plus grande partie ; le gaz d'éclairage en fournit aussi un peu : il renferme 6 °/₀ Az^2 et 0,4 °/₀ O^2. Ces valeurs sont comprises dans les teneurs f et c' du gaz initial et dans la teneur g, d'où il résulte que la somme $f + c' + g$ est plus grande que 100 d'environ 0,064 gr., soit de l'excès d'oxygène et d'azote que renferment g parties de gaz d'éclairage.

par la teneur g en gaz d'éclairage du gaz initial. La chaleur de combustion de $\frac{100}{e}e'$ molécules de gaz intermédiaire est égale à la somme des chaleurs de combustion de

$$\frac{be'}{e} \text{ molécules } CO$$
$$+\frac{ce'}{e} \quad » \quad H^2$$
$$+\frac{de'}{e} \quad » \quad CH^4$$

En raison de sa faible quantité on peut négliger les traces d'acétylène.

Soit W la chaleur de combustion de 100 molécules du gaz initial, w celle de 100 $\frac{e'}{e}$ du gaz intermédiaire, on libère dans la flamme interne :

$$Q = W - w \quad \text{calories}$$

Effectuons maintenant la somme des chaleurs spécifiques des composants du gaz en admettant la même valeur pour le gaz carbonique et pour le méthane, ce qui ne peut causer d'erreur sensible en raison du faible pourcentage de ce dernier corps. On trouve ainsi :

	Mallard et Le Chatelier	Langen
Molécule ($CH^4 + CO^2$)	$(8,5 + 0,00387\, t)$	$(8,7 + 0,0026\, t)$
» ($CO + H^2 + Az^2$)	$(6,76 + 0,00122\, t)$	$(6,8 + 0,0006\, t)$
» (H^2O vapeur)	$(7,78 + 0,00286\, t)$	$(7,9 + 0,00215\, t)$
Total	$a + bt$	$a_1 + b_1 t$

La température théorique se calcule d'après la formule :

$$Q = (a + bt)t$$

soit :

$$t = -\frac{a}{2b} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2b}\right)^2 + \frac{Q}{b}}.$$

En réalité il faudrait corriger les valeurs du fait que le gaz est à la température de la chambre et non à zéro. Pratiquement il suffit d'ajouter cette température à la quantité trouvée.

Quand on étudie l'effet des erreurs expérimentales sur ce procédé de calcul, on voit que c'est à la détermination de W qu'il faut attribuer la plus forte part.

W est le produit du pouvoir calorifique du gaz d'éclairage par sa teneur g dans le gaz initial. Le premier de ces facteurs est déterminé très exactement, il n'en est pas de même pour le second ; ce n'est que d'une façon détournée qu'on l'obtient, le gaz d'éclairage étant un mélange. On a procédé en déterminant l'oxygène du gaz d'éclairage par la méthode de Lubberger (*Journ. f. Gasbeleucht*, **1898**, 695) et l'oxygène du gaz initial par absorption au pyrogallate de soude. De ces deux déterminations on déduit l'oxygène atmosphérique du gaz initial puis l'air lui-même. La différence entre 100 et le volume d'air ainsi déterminé donne la proportion de gaz d'éclairage.

Si l'on a déterminé l'oxygène du gaz initial à la burette de Bunte, on peut avoir une erreur de 1/2 %; la teneur en gaz d'éclairage, voisine de 25 %, ne sera donc déterminée qu'à 1/10 près. La même erreur se retrouve sur la valeur de W. w est voisin de 1/2 à 2/5 de W. Si w est exact et que F soit l'erreur sur W :

$$Q \pm F = W \pm F - w$$

L'erreur sur Q n'est pas inférieure à 16-20 %.

On pourrait abaisser cette erreur au dixième de sa valeur. Mais l'exactitude analytique n'a pas été poussée jusque-là, comme nous l'avons dit. Il suffisait d'un contrôle simple permettant de décider entre un essai exact et un essai inexact. Celui-ci réside dans le fait que le gaz d'éclairage, dont la composition varie très peu, fournit par combustion 0,551 fois son volume de gaz carbonique en employant 1,088 fois son volume de O^2. L'analyse du gaz intermédiaire étant faite très exactement, on trouvait facilement le volume x de gaz carbonique fourni par 100 $\frac{e'}{e}$ volume de gaz initial brûlés totalement et le volume g de O^2 employé à cette combustion. On a évidemment :

$$g = \frac{x}{0,551}$$

et

$$y = \frac{z + g}{1,088}.$$

Ce contrôle permet de déceler très facilement une erreur sur g. Mais cette méthode n'est applicable qu'au mélange d'air et de gaz d'éclairage et non à ce mélange additionné d'acide carbonique. Ce der-

nier produit était conservé dans un gazomètre à eau et perdait ainsi facilement une partie des hydrocarbures, lourds qu'il renfermait ce qui modifiait les constantes 0,551 et 1,088.

Comme confirmation de ce calcul nous l'établirons pour deux expériences, x n'a pas été déterminé, il a donc fallu calculer la vapeur d'eau par le détour indiqué :

1° Oxygène du gaz initial déterminé à la burette de Bunte = 15,42 %.
2° Oxygène du gaz d'éclairage déterminé par la méthode de Lubberger = 0,4 %.

Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 mol. de gaz initial
	$a = 5{,}17$ % CO^2	$\frac{ae'}{e} = 4{,}228$ CO^2
$f = 15{,}42$ % O^2	$b = 9{,}46$ » CO	$\frac{be'}{e} = 7{,}736$ CO
$c' = 59{,}48$ » Az^2	$c = 11{,}88$ » H^2	$\frac{ce'}{e} = 9{,}715$ H^2
$g = 26{,}7$ » gaz d'éclairage	$d = 0{,}76$ » CH^4	$\frac{de'}{e} = 0{,}621$ CH^4
	$e = 72{,}73$ » Az^2	$e' = 59{,}48$ Az^2
	Total	81,78

Le contrôle donne :

$$g = \frac{x}{0{,}551} = 22{,}8$$

$$g = \frac{f + y}{1{,}088} = 23{,}3.$$

Il n'y a pas de doute que f dans l'analyse du gaz initial soit trop faible et que g soit trop élevé. On peut aussi calculer l'erreur et voir ce que seraient les chiffres exacts :

Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 mol. de gaz initial
	$a = 5{,}17$ % CO^2	$a\frac{e}{e'} = 4{,}38$ CO^2
$f = 16{,}00$ % O^2	$b = 9{,}46$ » CO	$b\frac{e'}{e} = 8{,}01$ CO
$c' = 61{,}62$ » Az^2	$c = 11{,}88$ » H^2	$c\frac{e}{e'} = 10{,}07$ H^2
$g = 23{,}92$ » gaz d'éclairage	$d = 0{,}76$ » CH^4	$d\frac{e}{e'} = 0{,}64$ CH^4
	$e = 72{,}73$ » Az^2	$e' = 61{,}62$ Az^2

En se basant sur la teneur évidemment trop faible en oxygène on trouve une température trop haute par voie calorimétrique :

Pouvoir calorifique de 1 litre de gaz d'éclairage (à 0° et sous 760 millimètres et sec).	5 280 cal.
» » de 100 litres de molécule de gaz d'éclairage initial	3 158 400 »
» » de 100 $\frac{e'}{e}$ de molécule de gaz d'éclairage intermédiaire	e 202 050 »
Calories libérées dans la flamme	1 956 350 cal.

D'après Mallard et Le Chatelier on trouve pour la capacité calorifique suivante du gaz à échauffer :

$CH^4 + CO^2$	41,225	$+ 0{,}01877\ t$
$CO + Az^2 + H^2$	520,040	$+ 0{,}09385\ t$
H^2O	145,928	$+ 0{,}05365\ t$
Total.	707,193	$+ 0{,}16623\ t$

D'où $t = 1909°$, valeur évidemment trop élevée.

En admettant les chiffres déduits de l'équation de contrôle, on trouve :

Pouvoir calorifique du gaz initial.	2 838 026 calories
» » » intermédiaire	1 244 300 »
Calories libérées.	1 593 726 calories

La somme des chaleurs spécifiques s'élève à :

$$739,37 + 0,17466\ t \quad \text{calories}$$

La température à 1572 au-dessus de la température de la chambre soit :

$$t = 1592°.$$

La mesure thermoélectrique de la température de la flamme donne une température corrigée, pour cet essai, de :

$$t = 1660°.$$

Dans la seconde expérience, le gaz initial renfermait 24,1 % de gaz d'éclairage et 75,9 % d'air. La composition du gaz intermédiaire était la suivante :

CO^2	CO	H^2	CH^4	Az^2
4,72 %	10,98 %	13,0 %	0,22 %	71,08 %

Le contrôle a été effectué dans ce cas un peu différemment. L'azote de l'air et du gaz d'éclairage était égal aux 61,49 % du gaz initial. Or, 100 molécules de gaz intermédiaire donnent, par combustion complète 15,92 mol. de CO^2.

De ce chiffre et des teneurs en azote du gaz initial et du gaz intermédiaire on calcule une teneur en gaz d'éclairage du gaz initial de 25 %.

D'autre part, 100 molécules de gaz intermédiaire nécessitent 12,43 mol. O^2 pour leur complète combustion. De ce nombre et des teneurs en azote et oxygène du gaz initial, on déduit une teneur en gaz d'éclairage de 24,5 %. La concordance de ces chiffres avec la teneur expérimentale, 24,1, est beaucoup meilleure que dans le 1er essai ; cependant cette dernière est un peu faible. D'après elle et les valeurs de Le Chatelier et Mallard on trouve $t = 1444°$, d'après les valeurs de Langen $t = 1582°$, ce qui, en tenant compte de la température de la chambre donne 1464° et 1602. La mesure thermoélectrique donnait 1550°. pour un couple d'épaisseur nulle. Dans toutes nos autres mesures nous avons déduit la valeur d'eau de $\mathcal{H}$ de façon à avoir un peu plus de certitude, au moins sur ce point.

La répartition de la chaleur dans la zone de réaction

Les mesures qui suivent ont été effectuées afin de déterminer les corrections qui doivent être apportées aux indications directes soit du couple épais avec le galvanomètre balistique, soit du couple mince, pour les ramener à une épaisseur nulle. Elles devaient aussi servir à l'étude de l'auréole particulière qui surmonte la flamme interne. Cette auréole est très peu lumineuse, on ne la voit que dans l'obscurité. Les soudures des deux thermoéléments étaient placées, comme nous l'avons indiqué, symétriquement par rapport à l'axe de la flamme. Le dispositif expérimental permettait de passer, au moyen d'un simple commutateur, du galvanomètre balistique à la mesure par compensation et, au moyen d'un autre commutateur d'un couple à l'autre. Pour les premières mesures on évitait soigneusement la présence de toute résistance parasite appréciable dans le circuit. Pour les mesures par compensation on se servait, comme appareil à zéro, d'un galvanomètre très sensible. Les chiffres donnés sont les moyennes de plusieurs mesures.

Distance du couple au-dessus de la pointe de la flamme (centimètres)	Millivolts mesurés avec le couple épais		Millivolts mesurés avec le couple mince		Température corrigée
	non compensé	compensé	non compensé	compensé	
0,2	13,85	14,30	13,60-13,80	15,90	1570°
0,9	12,70	13,30	12,45	14.55	1450°
(1,2	13,20	13,74	12,50	14.40	1425°)
1,35	12,55	12,95	12,20	14,05	1410°
4,0	11,40	11,70	10,90	12,38	1270°

Les valeurs pour 1,2 c. sont indiquées entre parenthèses car il semble que la position des deux couples n'était pas absolument symétrique ; cependant l'erreur ne peut être forte. Ces chiffres indiquent la chute de température dans toute la partie visible de l'auréole. Pendant la mesure on ne la pouvait distinguer, l'éclat des couples portés à l'incandescence faisant disparaître sa lueur, mais en retirant les éléments, on la voyait alors et l'on pouvait juger de la position qu'ils occupaient.

Les dimensions des tubes, dans ces expériences, étaient les suivantes : Tube intérieur : 2,2 c. de diamètre ; tube extérieur : 4,5 c. de diamètre rétréci à sa partie supérieure à 3 centimètres. Longueur de la flamme interne : 2 centimètres ; distance des bases des deux flammes : 11 centimètres.

Les mesures suivantes ont trait à la répartition des températures à des distances latérales croissantes de l'axe vertical de la flamme. Elles n'ont pas été effectuées sur le gaz d'éclairage pur, mais sur un mélange à 34,2 % CO^2. Ce mélange donnait, aussi nettement que le gaz pur, le phénomène de l'auréole. La flamme intérieure était, dans ce cas, longue de 1,0-1,3 c. Cette longueur dépend toujours de la quantité d'air mélangée au gaz, elle diminue quand on en augmente la proportion.

Les dimensions des tubes étaient les suivantes : Diamètre du tube intérieur 3 centimètres ; Diamètre du tube extérieur 4,5 c. rétréci dans la partie supérieure à 3,6 c. ; Distance des deux flammes, 11 cen-

timètres ; Auréole visible 2,2 c. Les mesures ont été effectuées à 0,5 c. au dessus de la pointe de la flamme, avec l'élément mince, par la méthode de compensation :

Dans l'axe de la flamme	Millivolts	Température
A 1,0 centimètre de l'axe de la flamme	12,00	1210°
A 1,3 » » »	11,15	1140°
A 1,5 » » »	10,00	1040°
A la limite de l'auréole	9,2-9,8	—
En dehors de l'auréole	7,8	850°

Ces chiffres montrent l'abaissement latéral rapide de la température. La température thermoélectrique indépendante du rayonnement n'a pu être mesurée en raison de la difficulté qu'il y avait à placer symétriquement les deux couples.

Dans la même flamme on a effectué les mesures suivantes dans le sens vertical :

Distance du couple au-dessus de la pointe de la flamme (centimètres)	Millivolts mesurés avec le couple épais		Millivolts mesurés avec le couple mince		Température corrigée
	non compensé	compensé	non compensé	compensé	
0,5	11,00	11,13-11,60	10,40-10,90	12 30-12,50	1250°-1290°
2,25	9,4	9,88	8,9	10,3	1095°
5,25	7,6	7,8	7,6	8,8	990°

La première série d'essais

On a d'abord effectué six expériences avec le gaz de la ville, sans déterminer la température calorimétrique. On n'a donc pas fait l'analyse du gaz initial ni du gaz intermédiaire. Le plus épais des deux couples, par la méthode balistique, indiquait, pour les régions les plus chaudes de la flamme, toujours une température voisine de 1350°.

Les valeurs obtenues sont indiquées dans la colonne 1 du tableau ci-dessous, sous lettre *a*. Le but cherché était de comparer à plusieurs les températures « chimique » et « thermoélectrique » dans une même zone. La température thermoélectrique indépendante du rayonnement était de 160° à 165° plus élevée que celle indiquée par le couple épais. Ces valeurs réelles sont indiquées sous lettre *t*°, dans la colonne 9 du tableau ci-dessous. Afin d'obtenir réellement la température la plus élevée, on a fait des mesures en divers points de la surface de la zone interne ; mais on l'a trouvée sensiblement la même partout, abstraction faite de la région inférieure. Les prises de gaz étaient effectuées passablement au-dessus de la zone interne, à l'exception du premier essai, le tube capillaire, suspendu par en haut, s'ouvrait à 6 centimètres au-dessus de la région incandescente. Les mesures de température et les prises de gaz étaient consécutives et non simultanées.

Dans le premier essai il s'est sûrement produit une erreur. On employait un brûleur Teclu, muni d'une toile métallique. Le tube interne du séparateur avait donc été totalement supprimé et on avait essayé de remplacer son action par celle de la toile métallique. Ce procédé est peu recommandable. La flamme est très instable et s'établit mal. Dans tous les autres essais on a opéré avec un long tube interne, comme nous l'avons décrit plus haut.

Dans le second essai, les prises de gaz ont été faites latéralement, à 5 centimètres environ au-dessus de la pointe de la zone interne. Ce procédé n'est pas très exact, car il se condense facilement de l'humidité dans le tube. Quant au reste, le tube extérieur restait toujours le même. Le tube intérieur avait 1,6 c. de diamètre, il était long de 60 centimètres ; la distance entre les bases des deux flammes était de 10 centimètres.

Dans le tableau I on a encore réuni les poids directement déterminés de vapeur d'eau et d'acide carbonique et les volumes directement déterminés d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Ces deux sortes de données ne concordent pas entre elles, une fraction aliquote du résidu de la première détermination ayant en général servi à la seconde. Ces valeurs sont indiquées pour qu'on puisse reconnaître avec quelle approximation on a pu en déduire x^3.

Sur l'analyse même, nous signalerons les points suivants. On mesurait sur la cuve à mercure les gaz saturés d'eau ; on les traitait, avec précaution, avec de l'acide sulfurique fumant, puis de la potasse pour en éliminer les hydrocarbures lourds, puis on mesurait à nouveau le volume, qui, en général, n'avait pas varié. On éliminait ensuite l'oxygène par contact, avec du phosphore. Bien que ce gaz n'existe guère dans le gaz intermédiaire, il pouvait s'en trouver du fait de son passage à travers les appareils d'absorption. Après une nouvelle mesure du volume on ajoutait de l'air et on effectuait, sur le mercure, la combustion par la méthode de Dennis et Hopkins (*Z. f. anorg. Ch.*, XIX, 179) au moyen d'une spirale de platine incandescente. La contraction et l'acide carbonique produits ainsi que l'oxygène restant fournissaient les éléments du calcul des quantités des trois composants combustibles. Les chiffres sont donnés avec deux décimales, bien qu'une seule soit certaine.

Numéros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	a (Degr. C)	CO^2 (gr.)	H^2O (gr.)	H^2 (c. c.)	CO (c. c.)	CH^4 (c. c.)	$\varkappa$	$\varkappa^1$	t^0 C corr.	K déduit de $\varkappa . \varkappa^1$	K déduit de corr.
1	1350	0,2488	0,3803	3,88	3,55	0,05	3,74	0,915	1510	3,46	—
2	1340	0,1473	0,2800	6,12	5,63	0,37	4,65	0,92	1500	4,27	3,85
3	1360	0,1471	0,3202	6,39	4,86	0,043	5,31	0,76	1525	4,04	3,97
4	1350	0,2612	0,4860	6,09	4,85	0,02	4,54	0,80	1510	3,62	3,90
5	1350	0,2804	0,5117	6,71	5,57	0,13	4,47	0,83	1510	3,69	3,90
6	1330	0,1732	0,3082	7,00	5,44	0,06	4,35	0,78	1490	3,39	3,80

Les valeurs indiquées dans la colonne sont basées sur les chaleurs spécifiques de Le Chatelier et Mallard.

De cette première série d'expériences, il résulte que la constante d'équilibre, calculée à partir de la température thermoélectrique des régions les plus chaudes de la flamme, concorde approximativement avec celle que l'on déduit de la composition chimique des gaz prélevés à 6 centimètres au-dessus de la pointe de la zone interne. En cet endroit, la température des gaz s'est déjà abaissée de 300°. Ce résultat est surprenant, puisqu'on aurait pu croire que l'équilibre se serait modifié pendant le temps que les gaz prennent pour traverser l'auréole (1/7 à 1/10 de seconde).

Il restait aussi à savoir si, comme Smithells et Ingle le prétendent, et pour des raisons inconnues, la constante d'équilibre déterminée chimiquement est toujours voisine de 4.

En effet, les trois valeurs déterminées par ces auteurs avec le gaz d'éclairage se rapprochent de ce chiffre. On pouvait décider de ce point en faisant varier la température de la flamme. L'élever par addition d'oxygène présentait plusieurs inconvénients : on s'écartait encore des limites où Hahns a déterminé ses valeurs ; on ne pouvait plus opérer avec l'élément thermoélectrique mince par compensation ; on pouvait craindre les effets de la dissociation. Il est donc préférable d'abaisser la température par addition d'acide carbonique.

Deuxième série d'essais

Nous avons employé un mélange d'environ 1 partie de gaz carbonique et 3 parties de gaz d'éclairage. On a procédé, d'une façon générale, comme pour la série précédente. Une analyse du gaz initial, faite pour s'orienter, donna :

Gaz d'éclairage.	28,0 %
CO^2.	10,8 »
Air.	61,2 »

Voici quelles étaient les dimensions du séparateur de flamme :

Diamètre du tube interne	3,0 centimètres
» » externe.	4,5 »
Distance des bases des deux flammes	10,0 »

La consommation horaire était de 140 litres du mélange de gaz et d'acide carbonique.
Le tableau suivant donne les résultats obtenus comme dans la première série.

Nos	t^0 a	CO^2 (gr.)	H^2O (gr.)	H^2 (c. c.)	CO (c. c.)	CH^4 (c. c.)	$\varkappa$	$\varkappa'$	t^0 corr.	K déduit de $\varkappa . \varkappa$	K déduit de t^0 corr.
7	1240	0,4071	0,4280	4,0	6,35	0,0	2,57	1,3	1370	3,84	3,33
8	1240	0,3545	0,3785	4,09	4 67	0,0	2,61	1,22	1370	3,18	3,33

Cette seconde série d'essais ne montre donc pas que la constante d'équilibre soit indépendante de la température de la flamme, comme le pensent Smithells et Ingle. Il semble beaucoup plus vraisemblable que l'équilibre atteint dans les régions les plus chaudes de la flamme se conserve dans la zone de refroidissement jusqu'à l'ouverture du capillaire. Mais la température était encore trop voisine de celles de la première série, aussi les expériences furent-elles poursuivies.

Troisième série d'essais

Cette fois on choisit un mélange de 60 % environ de gaz d'éclairage et de 40 % d'acide carbonique ; d'autre part, on employa les mêmes procédés que dans les deux séries précédentes et le même séparateur que la seconde série. L'analyse du gaz primaire donna :

Gaz d'éclairage	21,0 %
CO^2.	13,6 »
Air.	64,6 »

Les résultats obtenus sont les suivants :

Nos	t^0 *a*	CO^2 (gr.)	H^2O (gr.)	H^2 (c. c.)	CO (c. c.)	CH^4 (c. c.)	$\varkappa$	$\varkappa'$	t^0 corr.	K déduit de $\varkappa \cdot \varkappa'$	K déduit de corr.
9	1180	0,7136	0'4027	2,79	5,62	0,03	1,38	2,01	1255	2,77	2,71
10	1180	0,6196	0,3426	2,66	5,04	0,00	1,35	1,89	1255	2,56	2,71
11	1180	0,7607	0,4726	2,54	4,42	0,00	1,52	1,73	1255	2,65	2,71
12	1180	0,6582	0,3820	2,46	4,64	0,02	1,42	1,88	1255	2,66	2,71

Les valeurs consignées dans les trois dernières colonnes du tableau prouvent nettement que la constante thermodynamique de l'équilibre est bien caractéristique des gaz de la flamme. L'établissement de cet équilibre est un peu surprenant dans une flamme à température peu élevée si l'on se reporte à la première série d'essais. Il faut conclure qu'à la même température l'équilibre s'établit si cette température est celle de la zone de combustion et ne s'établit pas si cette température ne règne qu'extérieurement à la zone de combustion.

Il y a donc une influence catalytique qui agit dans la zone de combustion et qui n'agit pas à l'extérieur de celle-ci. Cette influence ne peut être celle des parois puisque la zone de réaction ne les touche pas. Sans catalyseur, l'équilibre eau-gaz ne s'établit que relativement lentement, même au voisinage de 1500°. Nous devons donc nous attendre à ce que la flamme oxyde de carbone-hydrogène-air se comporte différemment que la flamme acide carbonique hydrogène-air.

En tous cas, le fait important pour la non-modification de l'équilibre, c'est que la force qui le provoquerait est faible. Nous allons examiner de plus près ce point en nous basant sur les données expérimentales :

A 1430°, 8 molécules CO, 19 molécules H^2O, 4 molécules CO^2 et 11 molécules H^2 sont en équilibre. Refroidissons le mélange à 1100° : ce processus devrait modifier l'équilibre de façon qu'il s'établisse entre 7 molécules CO 18 molécules H^2O, 5 molécules CO^2 et 12 molécules H^2, c'est-à-dire que les concentrations varieraient comme les rapports : $\frac{8}{7}$ $\frac{19}{18}$ $\frac{4}{5}$ et $\frac{11}{12}$. La variation isothermique de ces concentrations correspond, à 1100°, à un travail de 681 calories seulement. Cette faible valeur représente l'instabilité de l'équilibre de 42 molécules gazeuses à 1100°. Si l'on exprimait ce travail en volts pour mieux faire saisir la grandeur de la force propulsive, il serait représenté par 10,3. Cette faible quantité fait comprendre pourquoi l'abaissement de température ne modifie pas l'équilibre établi à 1500°.

Il restait à prouver que les gaz présentent bien la même composition tout près de la zone de combustion et passablement au-dessus.

Quatrième série d'essais

Les trois premiers essais de cette série sont, comme les précédents, résumés en un tableau. Quelques essais de cette série ayant aussi servi à déterminer la température calorimétrique, ils sont aussi donnés sous une autre forme. Le gaz avait presque exactement la composition de celui employé dans la troisième série. Les prises inférieures à la limite de la zone de combustion étaient faites avec un tube capillaire de platine refroidi, les prises supérieures 4 à 5 centimètres au-dessus, avec un capillaire de porcelaine.

Prise	1 *a* (Deg.C)	2 CO^2 (gr.)	3 H^2O (gr.)	4 H^2 (c. c.)	5 CO (c. c.)	6 CH^4 (c. c.)	7 $\varkappa'$	8 $\varkappa$	9 t^0 corr.	10 K déduit de $\varkappa \cdot \varkappa^1$	11 K déduit de t^0 corr.	12 Nos
Supérieure . .	1 190	0,4020	0,3498	4,4 4,43	5,93 6,06	0,00 0,02	1,35 1,37	2,127	1 265	2,89	2,76	13
Inférieure. . .		0,5006	0,4153	3,70 4,15	5,05 5,66	0,00 0,04	1,36 1,36	2,028		2,77	2,76	
Supérieure . .	1 170	0,4851	0,3315	1,94	3,45	0,00	1,78	1,67	1 230	2,97	2,60	14
Inférieure. . .		0,5381	0,4004	3,44	5,90	0,09	1,71	1,82		3,12	2,60	
Supérieure . .	1 190	0,4908	0,3601	3,00	4,90	0,00	1,63	1,795		2,92	2,76	15
Inférieure. . .		0,5175	0,4160	3,31	4,78	0,07	1,44	1,965	1 265	2,82	2,76	

Essais Nos 18 et 19.

Ces essais ont été effectués avec du gaz d'éclairage non dilué, présentant la composition suivante :

CO^2	1,80 %
Benzène et éthylène	4,21 »
CO	8,72 »
O^2	0,40 »
CH^4	32,16 »
H^2	46,80 »
Az^2	5,91 »

ESSAI 18 — ESSAI 19

a) *Détermination de la constante d'équilibre*

1) Prise de gaz passablement au-dessus de la zone interne

Essai 18 — Trouvé		Essai 19 — Trouvé	
0,1138 gr. H^2O	0,15 c. c. CH^4	0,2680 gr. H^2O	0,13 c. c. CH^4
0,0629 » CO^2	1,21 » CO^2	0,1505 » CO^2	5,05 » CO
	1,45 » H^2		6,20 » H^2
$\varkappa$ = **4,41**	$\varkappa'$ = **0,8345**	$\varkappa$ = **4,354**	$\varkappa'$ = **0,814**

2) Prise de gaz juste au-dessus de la zone interne

Essai 18 — Trouvé		Essai 19 — Trouvé	
Détermination de l'eau non réussie	0,21 c. c. CH^4	0,3808 gr. H^2O	0,12 c. c. CH^4
	2,97 » CO	0,2046 » CO^2	3,18 » CO
	3,89 » H^2		4,056 » H^2
	$\varkappa'$ = **0,763**	$\varkappa$ = **4,55**	$\varkappa'$ = **0,786**

b) *Détermination thermoélectrique de la température de la région la plus chaude*

1 *a*) . . . . Avec l'élément épais et le galvanomètre balistique
1 *b*) . . . . » » et par compensation
2 *a*) . . . . » mince et le galvanomètre balistique
2 *b*) . . . . » » et par compensation
3) . . . . Température corrigée

Essai 18	Millivolts		Essai 19	Millivolts
1 *a*)	14,65	14,70	1 *a*)	14,40
1 *b*)	15,25	15,20	1 *b*)	14,80
2 *a*)	14,00	14,10	2 *a*)	13,90
2 *b*)	15,65	15,65	2 *b*)	15,95
3)	16,08 = **1 522°**		3)	18,52 = **1 551°**

c) *Détermination de la température calorimétrique*

Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 vol. de gaz initial	Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 vol. de gaz initial
16,09 % O^2	5,39 % CO^2	4,559 CO^2	15,50 % O^2	4,92 % CH^2	4,106 CO^2
	8,99 » CO	7,604 CO		10,00 » CO	8,345 CO
62,05 » Az^2	11,80 » H^2	9,981 H^2	59,86 » Az^2	13,26 » H^2	11,065 H^2
	0,47 » CH^4	0,397 CH^4		0,08 » CH^4	0,067 CH^4
23,45 % gaz d'éclair.	73,35 » Az^2	62,05 Az^2	26,22 % gaz d'éclair.	71,74 » Az^2	59,86 H^2
$\varkappa'$ = **0,762**		84,59 vol. + 20,15 H^2O	$\varkappa$ = **0,756**		83,44 vol. + 18,28 H^2O

Contrôle (Essai 18)

$$\frac{x}{0,551} = \frac{15,56}{0,551} = 22,8$$

$$\frac{y+f}{1,088} = \frac{9,577 + 16,09}{1,088} = 23,6$$

Le contrôle donne 22,8 et 23,6 pour la teneur du gaz initial en gaz d'éclairage. L'analyse ayant donné 23.45 ce chiffre parait assez certain pour établir la valeur calorimétrique :

Pouvoir calorifique de 100 mol. de gaz initial sec	2 847 000 cal.
Pouvoir calorifique du gaz intermédiaire produit par 100 mol. de gaz initial. .	1 165 400 »
Calories libérées dans la flamme par 100 mol. de gaz initial.	1 681 600 cal.

Contrôle (Essai 19)

$$\frac{x}{0,551} = \frac{12,518}{0,551} = 22,72$$

$$\frac{4+f}{1,088} = \frac{9,839 + 15,50}{1,088} = 23,29$$

Le contrôle donne 22,72 et 23,29 pour la teneur du gaz initial en gaz d'éclairage. L'analyse ayant donné 26,22 on trouverait une valeur trop élevée en établissant la valeur calorimètrique ; c'est qu'on a trouvé trop peu d'oxygène dans le gaz initial.

En admettant que cette valeur est trop faible de 0,05 % on trouverait, en employant les données de Le Chatelier et Mallard, une température calorimétrique d'environ 1 600°.

Pour élever de 1° la température du gaz intermédiaire produit par 100 molécules de gaz initial il faut :

a) D'après Mallard et Le Chatelier :

Pour $CO^2 + CH^4$ . . .	$42\,126 + 0{,}019180\,t$
» H^2O	$156\,767 + 0{,}057629\,t$
» $H^2 + Az^2 + CO$.	$538\,412 + 0{,}097151\,t$
Total	$737\,205 + 0{,}173960\,t$

b) D'après Langen :

Pour $CO^2 + CH^4$ . . .	$431\,172 + 0{,}012886\,t$
» H^2O	$1\,591\,850 + 0{,}643322\,t$
» $H^2 + Az^2 + CO$.	$5\,414\,976 + 0{,}103987\,t$
Total	$7\,437\,998 + 0{,}103987\,t$

La quantité de chaleur libérée étant de 1 681 600 calories on trouve comme températures :

a) D'après Mallard et Le Chatelier :

	1 644°
Température de la chambre . . .	20°
Total	**1 664°**

b) D'après Langen :

	1 778°
Température de la chambre . . .	20°
Total	**1 798°**

Il n'a pas été effectué d'autres expériences avec le gaz d'éclairage pur. Mais l'expérience 16 montre que les constantes juste au-dessus et passablement au-dessus de la zone interne sont presque exactement les mêmes. Juste au-dessus de la zone interne nous avons

$$\varkappa \,.\, \varkappa' = 4{,}55 \times 0{,}786 = 3{,}56 = K \qquad \text{en bas}$$
$$\varkappa \,.\, \varkappa' = 4{,}35 \times 0{,}814 = 3{,}54 = K \qquad \text{en haut}$$

Il est particulier que la marche des quantités H et H' soient inverses l'une de l'autre, de sorte que leur produit reste à peu près constant. D'autre part, on voit aussi que les valeurs de H' ne sont pas identiques lorsque le gaz a été aspiré pendant des temps différents à une même place. Dans les expériences 18 et 19, la troisième valeur de H' (sous lettre *c*) concorde avec la valeur gravivolumétrique (sous chiffre 2) et diffère de la valeur gravivolumétrique sous chiffre 1, bien que pour cette dernière on ait, comme pour la précédente, pris le gaz à un même endroit. Cela pourrait provenir d'une variation dans la teneur en méthane du gaz intermédiaire qui agirait comme une variation de la composition de la masse en combustion.

La correspondance entre les températures thermoélectriques, corrigée et chimiquement déterminée, est satisfaisante dans tous les cas. Il semble aussi, d'après les essais 16-19, que la température calorimétrique déterminée sur des bases exactes concorderait avec les précédentes.

Les quatre expériences qui suivent ont été effectuées sur un mélange de gaz d'éclairage et d'acide carbonique.

Essai 20 — Essai 21

a) *Constante d'équilibre*

1) Prise de gaz au-dessus de la zone interne

Essai 20		Essai 21	
0,2497 gr. H^2O 0,4047 » CO^2 $\mathcal{H} = $ **2,509**	non réussi	0,3762 gr. H^2O non réussi	0,52 c. c. CH^4 3,45 » CO 2,99 » H^2 $\mathcal{H}' = $ **1,16**

2) Prise de gaz au-dessus de la zone interne

Essai 20		Essai 21	
0,3456 gr. H^2O 0,5237 » CO^2 $\varkappa = $ **1,613**	0,05 c. c. CH^4 4,07 » CO 2,29 » H^2 $\varkappa' = $ **1,777**	0,4801 gr. H^2O 0,5332 » CO^2 $\varkappa = $ **2,2**	0,07 c. c. CH^4 3,88 » CO 3,00 » H $\varkappa = $ **1,33**

b) *Température thermoélectrique dans la région la plus chaude*

(Mêmes désignations que pour les essais 18 et 19)

Essai 20	millivolts	Essai 21	millivolts
1 *b*)	11,55	1 *b*)	12,05
2 *b*)	12,20	2 *b*)	12,95
3	12,53 = **1 255°**	3	13,40 = **1 324°**

Essai 20

Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 mol. de gaz initial
	16,198 % CO^2	12,797 CO^2
	8,348 » CO	6,59 CO
14,10 % O^2	4,348 » H^2	3,84 H^2
66,66 » Az^2	0,15 » CH^2	0,12 CH^4
32,78 % gaz + CO^2	70,45 » H^2	55,66 Az^2
D'où $\varkappa' = $ **1 684**		79,006 vol. + 19,97 H^2O

Essai 21

Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 mol. de gaz initial
	13,61 % CO^2	10,68 CO^2
	6,10 » CO	4,79 CO
15,20 % O^2	5,18 » H^2	4,06 H^2
58,72 » Az^2	0,3 » CH^4	0,23 CH^4
27,66 % gaz + CO^2	74,81 » Az^2	58,72 H^2
D'où $\varkappa' = $ **1,18**		78,49 vol. + 23,49 HO^2

Pouvoir calorifique de 100 mol. de gaz initial	1 901 760 cal.
Pouvoir calorifique de 79 006 mol. de gaz intermédiaire	691 336 »
Chaleur libérée	1 290 424 cal.

D'après Le Chatelier et Mallard :

$$711{,}928\ t + 0{,}187730\ t^2 = 1\ 290\ 424$$
$$t = 1\ 330° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 350°}$$

D'après Langen :

$$719{,}553\ t + 0{,}116173\ t^2 = 1\ 290\ 424$$
$$t = 1\ 452° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 472°}$$

Pouvoir calorifique de 100 mol. de gaz initial	2 159 859 cal.
Pouvoir calorifique de 100 molécules de gaz intermédiaire	602 464 »
Chaleur libérée	1 557 395 cal.

D'après Le Chatelier et Mallard :

$$731{,}854\ t + 0{,}19176\ t^2 = 1\ 557\ 395$$
$$t = 1\ 521° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 541°}$$

D'après Langen :

$$759{,}566 + 0{,}10936\ t^2 = 1\ 557\ 395$$
$$t = 1\ 660° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 680°}$$

Essai 22 — Essai 23

a) *Constante d'équilibre*

1) Prise de gaz au-dessus de la zone interne

Essai 22		Essai 23	
0,3359 gr. H^2O 0,4297 » CO^2 $\varkappa$ = **1,91**	0,00 c. c. CH^4 3,45 » CO 2,55 » H^2 $\varkappa'$ = **1,35**	0,3860 gr. H^2O 0,4293 » CO^2 $\varkappa$ = **2,19**	0,09 c. c. CH^4 3,48 » CO 2,78 » H^2 $\varkappa'$ = **1,25**

2) Prise de gaz juste au niveau de la zone interne

Essai 22		Essai 23	
0,3493 gr. H^2O 0,4487 » CO^2 $\varkappa$ = **1,90**	0,00 c. c. CH^4 3,82 » CO 2,70 » H^2 $\varkappa'$ = **1,41**	0,4734 gr. H^2O 0,4293 » CO^2 $\varkappa$ = **2,17**	0,09 c. c. CH^4 3,4 » $\varkappa'$ = **1,32**

b) *Température thermoélectrique de la région la plus chaude*

Désignations comme pour les essais 18 et 19

Essai 22	millivolts	Essai 23	millivolts
1 b)	12,15	1 b)	11,50
2 b)	12,90	2 b)	12,60
3	13,27 = **1 313°**	3	13,15 = **1 305°**

c) *Détermination de la température calorimétrique*

Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 mol. de gaz initial	Gaz initial	Gaz intermédiaire	Gaz intermédiaire pour 100 mol de gaz initial
15,00 °/₀ O^2	12,65 °/₀ CO^2	10,19 CO^2	15,8 °/₀ O^2	11,81 °/₀ CO^2	9,754 CO^2
57,89 » N^2	8,45 » CO	6,81 CO	60,92 » Az^2	8,22 » CO	6,79 CO
28,71 °/₀ gaz + CO^2	6,35 » H^2	5,11 H^2	24,88 °/₀ gaz + CO^2	6,21 » H^2	5,13 H^2
	0,69 » CH^4	0,55 CH^4		0,00 » CH^4	0,00 CH^4
	71,86 » Az^2	57,89 Az^2		73,76 » Az^2	60,92 Az^2
		80,56 vol. + 19,361 H^2O			82.59 vol. + 21,5 H^2O

Chaleur de combustion de 100 mol. de gaz initial	2 045 052 cal.
Chaleur de combustion de 80,56 mol. de gaz intermédiaire	860 890 »
Chaleur libérée	1 184 162 cal.

D'après Le Chatelier et Mallard :

$$713\ 827\ t + 0{,}1820\ t^2 = 1\ 184\ 162$$
$$t = 1\ 241°{,}7 + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 241°{,}7}$$

D'après Langen [1]

$$721\ 090\ t^2 + 0{,}111434\ t^2 = 1\ 184\ 162$$
$$t = 1\ 358° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 378°}$$

Chaleur de combustion de 100 mol. de gaz initial	1 823 554 cal.
Chaleur de combustion de 82,59 mol. de gaz intermediaire	736 380 »
Chaleur libérée	1 087 174 cal.

D'après Le Chatelier et Mallard :

$$740\ 598\ t + 0{,}1874\ t^2 = 1\ 067\ 174$$
$$t = 1\ 122° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 142°}$$

D'après Langen :

$$748\ 012\ t + 0{,}11483\ t^2 = 1\ 067\ 174$$
$$t = 1\ 204° + \text{temp. ord.} = \mathbf{1\ 224°}$$

Nous résumons enfin les résultats de ces séries d'expériences. On a trouvé :

1° Pour la relation entre la constante d'équilibre et la température thermoélectrique corrigée :

Essai numéro	*t* corr.	K déduit de *t* corr.	K trouvé prise de gaz	
			supérieure	inférieure
19	1 551	4,08	3,54	3,58
3	1 525	3,97	4,04	—
18	1 522	3,96	3,68	—
4	1 510	3,90	3,62	—
5	1 510	3,90	3,69	—
2	1 500	3,85	4,27	—
6	1 490	3,80	3,39	—
7	1 370	3,33	3,34	—
8	1 370	3,33	3,18	—
21	1 324	3,05	—	2,93

Essai numéro	*t* corr.	K déduit de *t* corr.	K trouvé prise de gaz	
			supérieure	inférieure
22	1 313	2,97	2,58	2,68
23	1 305	2,93	2,74	2,86
13	1 265	2,76	2,89	2,77
15	1 255	2,76	2,92	2,82
9	1 255	2,71	2,77	—
10	1 255	2,71	2,56	—
11	1 255	2,71	2,65	—
12	1 255	2,71	2,66	—
20	1 255	2,71	2,54	2,87
14	1 230	2,60	2,97	3,12

2° Pour la relation entre les températures thermoélectrique et calorimétrique :

Essai numéro	*t* thermo-élec. corr.	*t* calorimétrique déduit de	
		gaz initial	opération de de contrôle
16	1 660		1 592
17	1 550	1 464	
18	1 522	1 664	
19	1 551		1 600

Essai numéro	*t* thermo-élec. corr.	*t* calorimétrique déduit de	
		gaz initial	opération de contrôle
20	1 255	1 350	le calcul n'a pu être effectué
21	1 324	1 541	
22	1 313	1 262	
23	1 305	1 142	

En se reportant au premier de ces deux derniers tableaux, on voit que dans 8 cas la valeur de H calculée à partir de la température thermoélectrique corrigée est supérieure à la valeur chimique (quand il y a eu deux déterminations on a pris la moyenne) et que dans 12 cas elle lui est inférieure. La moyenne des vingt essais est de 0,07 trop faible. On ne peut dire si ce fait est dû au mode expérimental ou à des erreurs fortuites. Cette variation de 0,07, dans la valeur de H, correspond à une différence de 20°. La concordance est donc prouvée jusqu'à cette limite.

Du second tableau, il résulte que dans le cas du gaz pur la température calorimétrique est supérieure de 10° à la température thermoélectrique. Quand on dilue le gaz, la différence atteint 25°. La confiance qu'on peut avoir dans ce résultat est assez faible en raison du petit nombre d'observations et des erreurs expérimentales. Mais on voit que la différence moyenne maxima ne dépasse pas 25°.

L'auréole et les composants accessoires de la masse gazeuse

On ne peut étudier longtemps la flamme du brûleur Bunsen sans se demander d'où provient la faible lueur qu'elle émet et que chacun connaît. Ce que l'on observe, en général, c'est la double luminosité des deux zones. L'étude de la flamme divisée montre que les gaz formés dans la zone interne émettent eux aussi de la lumière ; ils forment une auréole qu'on reconnaît nettement sur les photographies, mais, en réalité, sa luminosité est si faible que l'on ne la reconnaît nettement que dans l'obscurité. Les limites de cette enveloppe lumineuse sont assez nettes dans la partie inférieure. Si l'on introduit un peu de sel à l'admission d'air du brûleur Téclu en y faisant marcher un broyeur de Beckmann (*Abh. d. Kgl. Sächs. Akad.*, XXVI, 1), on voit l'auréole se colorer et paraître s'éteindre. Sa pointe s'allonge et vient lécher l'intérieur de la zone externe, tout son pourtour s'élargit et remplit l'espace du tube. A mesure que disparaît la coloration, la flamme semble se rétracter. Il n'est pas douteux que le phénomène ne soit qu'apparent. L'enveloppe lumineuse est constituée par des gaz chauds, dont la température, comme le montrent les mesures qui précèdent, décroît plus rapidement latéralement que verticalement. Les substances fortement émissives rendent perceptibles à notre œil des gaz à une température telle qu'ils ne seraient plus visibles autrement. La chute plus lente de température dans le sens vertical fait que nous ne pouvons reconnaître une limitation définie. Dans le sens horizontal, nous pouvons l'apprécier parce que la température décroît plus vite. Que l'on introduise ou non du sel dans la flamme, l'auréole est nettement différente de la zone de combustion au point de vue de la luminosité émise. Ce fait montre qu'on ne peut chercher la cause de cette différence uniquement dans une inégalité de température ; en effet, il n'y a pas même de chute rapide de température entre ces deux régions.

Wullner (*Lehrb. der exper. Phys.*, IV, § 60) croit que toute émission lumineuse est un phénomène de température, niant, d'après la théorie cinétique des gaz, que, pour une température moyenne donnée, la vitesse des molécules puisse beaucoup varier. Nous ne nous étendrons pas sur cette hypothèse puisque nous considérons ici la luminosité d'une masse gazeuse portée à une température moyenne.

Le processus chimique dans la zone interne est facile à concevoir. C'est là que se produit l'oxydation et que l'oxygène de l'air disparaît. La lumière relativement intense émise est évidemment une luminescence chimique au sens que donne Wiedemann à cette expression (Wied., *Ann. d. Phys.*, XXXIV, 447 et XXXVII,

177). On peut se figurer que, pendant la transformation intense d'énergie qui se produit, une partie de celle-ci se transforme directement en vibrations de courte longueur d'onde visibles. Il y a lieu d'attirer l'attention sur ce fait parce que plusieurs savants (Vicaire, Mallard et Le Chatelier, Gouy, Michelson) ont prétendu, à tort, que la zone de combustion est à une température de quelque 100° supérieure à celle de l'auréole. Cette conclusion repose sur une erreur. On admet, d'une façon parfaitement exacte, que les gaz qui arrivent à la zone de combustion sont d'abord portés à la température d'explosion Te avant de brûler. Si nous admettons que la combustion libère la quantité de chaleur susceptible d'élever de ΔT la température des gaz de chaleur spécifique c_p supposée indépendante de la température pour simplifier, ces savants admettent que la température atteinte est Te + ΔT. Cela serait vrai si nous comprimions adiabatiquement une masse gazeuse jusqu'à ce qu'elle arrive à la température Te par la seule chaleur fournie par la compression. La chaleur de réaction échauffe alors le gaz bien plus que lorsqu'il est primitivement froid. Pour les explosions continues, comme c'est le cas pour la zone interne du brûleur Bunsen, le cas est différent. Si nous suivions un filet gazeux qui s'approche de la zone de combustion, nous verrions sa température s'élever à mesure qu'il reçoit de la chaleur de cette zone. Cette quantité de chaleur suffit précisément à le porter à sa température d'inflammation au moment où il entre dans cette zone. Jusqu'ici Vicaire et Mallard et Le Chatelier ont raisonné juste. Mais ils admettent qu'il se produit un rapide échauffement à la température Te + ΔT et une cession consécutive de chaleur au gaz froid. Comme l'explique Vicaire, cette cession de chaleur doit être telle que le gaz en combustion revienne à Te, ce qu'il appelle la température calorimétrique de la flamme.

Par cette cession de chaleur, une nouvelle portion de gaz frais, égale à celle dont nous venons de suivre la variation de température, arrive à la température d'inflammation. Vicaire étudie ensuite la valeur de la différence entre Te et Te + ΔT. En fait, les savants qui l'ont suivi dans ce raisonnement admettent qu'il y a la même différence entre la température de la chambre et Te et entre Te et Te + ΔT, et il faut bien cela pour expliquer ainsi la différence de luminosité. Mais il est indifférent que cette différence soit de quelques degrés ou de quelques centaines de degrés, car on arrive toujours à une contradiction avec la loi qui dit que la chaleur ne peut passer d'un corps froid à un corps chaud lorsque l'on suppose Te + $\Delta T >$ Te. Si nous suivons, en effet, la marche d'un élément gazeux, nous le voyons d'abord passer de la température ordinaire à la température Te, puis dans la flamme même, il passe à Te + ΔT pour revenir ensuite à Te. Si nous considérons comme mouvement de sens positif, tout mouvement effectué dans le sens du débit gazeux et comme mouvement de sens négatif tout mouvement effectué en sens inverse, il est évident que le transport de chaleur dans le sens négatif ne peut se produire que dans les couches qui précèdent celle où la température maxima Te + ΔT est atteinte. La quantité de chaleur qui, comme le dit Vicaire, vient échauffer le gaz frais doit donc s'être écoulée au moment où le maximum Te + ΔT est atteint. Il en résulte que Te + ΔT ne doit pas, le moins du monde, être supérieur à Te mais égal à Te. L'erreur provient évidemment du fait que l'on se figure que la température s'élève instantanément pendant l'explosion, tandis que la transmission de chaleur prend un certain temps. Avant que notre élément gazeux ait atteint sa température maxima, il cède de la chaleur aux couches suivantes en quantité exactement semblable à celle qu'il a reçue avant son entrée dans la zone de combustion. On peut le démontrer encore plus clairement en se reportant à un principe général. L'échauffement préliminaire d'une masse gazeuse élève sa température de combustion lorsqu'il est produit aux dépens de la chaleur des gaz consumés (régénérateurs), mais il ne l'élève pas lorsqu'il est produit aux dépens de la chaleur des gaz en combustion (flamme) ; car alors la substance provoquant l'échauffement cède autant de chaleur qu'en prend la substance à échauffer. Il ne peut y avoir élévation de température par chauffage préalable que si la cession de chaleur est consécutive à la combustion et non si elle l'accompagne. Dans tout ce qui précède, nous avons négligé l'influence des parois et considéré le rayonnement comme nul.

Nous reviendrons ailleurs sur les considérations qu'on peut déduire des limites d'explosion. Ici nous nous bornerons à constater que la zone interne de la flamme de Bunsen n'est pas lumineuse par température mais par luminescence [1].

Il est plus difficile de décider si l'auréole est lumineuse en raison de sa température ou par luminescence. Les recherches de Paschen et Julius feraient penser que l'ancienne théorie, d'après laquelle l'élévation de température ne suffit pas seule à provoquer la luminosité des gaz, est insuffisante. Priegsheim indique aussi que les gaz très chauds donnent un spectre en bandes. S'il s'agissait de températures supérieures à 1 500, on comprendrait sans autre explication que la luminosité de l'auréole est un phénomène de température. Mais nous avons constaté par nos mesures que l'auréole est encore visible là où la température ne dépasse pas 1 270°, et, pour des mélanges d'air et d'acide carbonique là où elle n'est que de 1 100. Dans ces deux cas, il s'agissait de flamme non colorée avec du sel. D'autres mesures, effectuées dans le sens latéral, ont démontré que l'auréole était encore visible pour une température des gaz de 1 100°. On ne peut effectuer ces mesures en même temps qu'on étudie l'auréole, l'œil est trop impressionné par la lumière émise par l'élément thermoélectrique pour qu'il puisse encore percevoir la lueur de l'auréole. Mais on peut introduire l'élément précisément au point, déterminé à l'avance, où l'on veut mesurer la température. Les expériences de Paschen et Julius montrent que les gaz riches en vapeur d'eau et en acide carbonique sont surtout susceptibles d'émettre de la lumière par échauffement, comme ils sont susceptibles de l'absorber. En tous cas, la basse température à laquelle on a constaté la luminosité, nous a conduit à effectuer des expériences pour déterminer s'il ne se passait pas dans l'au-

(1) Smithell (*Phil. Mag.* [5], XXXVII, 245) remarque que, dans une discussion sur sa conférence, Helmoltz émit l'opinion que la couleur et la luminosité des gaz en ignition qui ne renferment pas de carbone solide doivent être attribuées à des radiations consécutives d'une action chimique. On lira aussi, à ce sujet, le chap. III (tome II) du *Handbuch der Spektroscopie*, de Kayser.

réole un phénomène chimique susceptible de donner des effets lumineux. Ceci était particulièrement important parce que ce phénomène pouvait avoir sa signification pour l'équilibre eau-gaz.

Or, il n'est pas facile de prévoir quel peut être ce phénomène. Teclu a pensé que l'auréole était une flamme d'hydrogène. Il faut exclure cette explication parce que l'hydrogène ne peut brûler isolément du mélange. Si par « flamme », on entend une combustion, on ne peut, d'autre part, trouver d'oxygène dans le gaz intermédiaire, le fait a été prouvé de diverses façons. Des prises de gaz ont été faites, au moyen du tube capillaire refroidi, dans la région médiane de l'auréole juste au-dessus de la zone de combustion. dans la région latérale à la limite de la luminosité et enfin, au-dessus de l'auréole. Les gaz étaient dirigés d'abord dans une burette à phosphore et celui-ci examiné dans l'obscurité pour voir s'il devenait lumineux et à la lumière pour voir s'il se formait des vapeurs. Le résultat fut négatif. On ne peut attribuer ce fait à un ralentissement de l'action du phosphore par les hydrocarbures lourds. Comme nous l'avons fait remarquer, il n'en existe pas dans le gaz intermédiaire. Les essais de contrôle ont conduit au même résultat. Dans ceux-ci, les gaz étaient dirigés dans un flacon-laveur renfermant de la soude caustique. Pendant le passage des gaz, on faisait bouillir la solution pour chasser l'air, puis on introduisait, par un dispositif spécial. une petite quantité de pyrogallol qui se dissolvait dans la lessive. La solution ne restait pas ensuite absolument incolore, elle prenait une teinte violet pâle qui indique de très faibles traces d'oxygène, mais cela provenait évidemment de ce que l'on ne pouvait faire bouillir assez longtemps le liquide en présence du gaz intermédiaire sans neutraliser la soude. Mais dès que l'on fait passer un peu plus d'oxygène, la teinte passe au brun. Or, en faisant passer une quantité plus forte de gaz intermédiaire, la teinte obtenue au début ne variait pas. Un essai effectué dans une burette de Drehschmidt donna aussi une légère teinte violette, indiquée, du reste, également par un essai à blanc.

Ces expériences qui prouvent l'absence d'oxygène prouvent *a fortiori* celle de l'ozone. Il ne reste donc, outre les composés dont nous avons parlé, que le méthane, l'acétylène et le cyanogène qui puissent prendre part à l'équilibre entre le gaz et l'eau dans l'auréole. En fait, nous avons pu identifier des traces d'acétylène en dirigeant le gaz dans une solution ammoniacale de cuivre. Par contre, nous n'avons pu obtenir trace de bleu de Prusse avec l'hydrate de protoxyde de fer; cela ne veut pas dire qu'il n'existe même pas de traces excessivement faibles de cyanogène.

Il ne semble donc pas qu'il se produise dans l'auréole un phénomène chimique quelconque pouvant provoquer la luminescence, on ne pourrait donc s'en tenir qu'à la température du gaz et à son opacité relative. Mais nous avons examiné, d'autre part, si la flamme divisée de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène donnait une auréole. L'oxyde de carbone était préparé par action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique; le gaz produit était lavé à la potasse et dirigé dans un gazomètre d'où il se rendait, à travers un compteur, à un brûleur du type précédemment décrit. Le tube intérieur avait 50 centimètres de long et 1,3 cm. de diamètre; le tube extérieur avait 2.5 cm. de diamètre. La distance des bases des deux flammes était de 12 centimètres. On pouvait à peine distinguer une auréole dans l'obscurité, mais l'introduction de particules solides la rendait visible; elle apparaissait alors de forme globulaire. L'expérience fut répétée avec de l'hydrogène comprimé du commerce. La longueur du tube interne était de 50 centimètres, les diamètres des deux tubes étaient de 0,8 et 2,3 cm., la distance des bases des deux flammes de 13 centimètres. Là encore, l'existence de l'auréole était plus ou moins douteuse sauf dans le cas de l'introduction de particules solides.

La luminosité de l'auréole du gaz d'éclairage est donc dû à un phénomène différent de ceux qui se produisent dans la flamme d'oxyde de carbone et d'hydrogène, bien qu'il n'y ait pas de différence notable de température. D'autre part, comme avec le gaz d'éclairage, Smithells et Deut (*Journ. Chem. Soc.*, LXV, 603) ont obtenu de très belles auréoles avec la flamme de cyanogène.

Récapitulation des résultats

Nous avons indiqué déjà précédemment les résultats obtenus, signalons encore les points suivants :

a) On a déterminé la composition quantitative des gaz qui se dégagent de la flamme interne du brûleur Bunsen et qui renferment CO, CO^2, H^2 et H^2O. Il résulte de ces recherches que le passage à l'équilibre eau-gaz se fait très rapidement dans cette zone. La constante de cet équilibre est, aux erreurs expérimentales près, la même que celle qui ressort des recherches de Hahn pour cette température. Au sortir de la zone de combustion et dans la zone de refroidissement, cet équilibre ne se modifie pas sensiblement.

b) La température de la zone de combustion mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique est égale à celle qu'on déduit de la considération des isochores de réaction de l'équilibre eau-gaz et de la composition du gaz formé. On obtient aussi à peu près les mêmes valeurs en effectuant le calcul au moyen des chaleurs de combustion et des chaleurs spécifiques.

c) Les résultats ont été obtenus sur des flammes de gaz d'éclairage et de mélange de gaz d'éclairage et d'acide carbonique entre 1 275° et 1 500°. On a admis les valeurs des chaleurs spécifiques indiquées par Mallard et Le Chatelier.

Recherches sur le procédé de Parr pour la détermination des chaleurs de combustion

Par **M. G. Lunge** et **H. Grossmann**

(*Zeitschrift für angervandte Chemie*, XXIX, p. 1249).

Le calorimètre de Parr que nous avons décrit, il y a déjà plusieurs années (1), a reçu depuis un grand nombre d'applications, bien qu'il ait été jugé d'une façon très défavorable par plusieurs auteurs et, en particulier, par Langbein (2).

On sait que le procédé de Parr consiste à opérer la combustion de la matière à expérimenter au moyen du peroxyde de sodium. Cette combustion s'opère dans une cartouche métallique construite de telle façon qu'il ne puisse se dégager aucun gaz à l'extérieur.

Les produits de la combustion (eau et acide carbonique) sont immédiatement absorbés par le peroxyde de sodium ; la pression régnant dans l'appareil est donc très faible, contrairement à ce qui se produit dans la bombe calorimétrique de Berthelot et dans les appareils analogues. Toute la manipulation est extrêmement simple, l'appareil est beaucoup plus maniable et beaucoup moins coûteux que la bombe qui exige beaucoup de soins et d'habileté expérimentale.

Mais à côté de ces avantages il y a naturellement quelques inconvénients. Il arrive assez fréquemment que la combustion s'effectue trop rapidement ou, au contraire, trop lentement. On peut aisément remédier à cette difficulté en modifiant la proportion de peroxyde de sodium ou en ajoutant un corps convenable au mélange. En outre, on est obligé de tenir compte de la chaleur dégagée par l'absorption du gaz carbonique et de l'eau par l'alcali ; on se sert pour cela d'un coefficient déterminé d'une façon empirique pour chaque appareil. Le coefficient indiqué par Parr est 1 550 pour chaque degré d'élévation de température et pour 1 gramme de combustible. Ce coefficient a été déterminé avec l'appareil construit suivant ses données dont l'équivalent calorimétrique en eau est 2 123 (y compris les 2000 grammes d'eau qui le remplissent. Mais il est facile de déterminer ce coefficient pour un appareil quelconque en y brûlant une substance dont la chaleur de combustion est connue. Cette circonstance n'est donc pas très défavorable, mais le troisième l'est beaucoup plus : le coefficient de Parr n'est valable que pour les houilles proprement dites, comme celles que Parr a étudiées dans son laboratoire à Champaign (Illinois) et, plus tard, à Zurich. Il n'est pas applicable pour les substances dont la composition s'éloigne beaucoup de celle de la houille, telles que la lignite, le pétrole brut, etc.

Pour combler cette lacune, C. Offerhaus a entrepris une longue série d'expériences dans notre propre laboratoire, dont les résultats ont été publiés (3). Le résultat le plus important de ce travail est celui-ci : le coefficient de Parr possède une valeur variable avec la composition de la substance organique, même lorsqu'on le rapporte à la substance exempte d'humidité et de cendres. C'est ainsi qu'il n'est que 1 360 calories pour le lignite dont le pouvoir calorimétrique est de 5 500 calories (rapporté à la matière organique pure) tandis qu'il s'élève à 1 540 pour l'anthracite à 8 550 calories. Pour des charbons de pouvoir calorifique intermédiaire, on doit se servir de coeffficients compris entre ces deux termes extrêmes.

Les conclusions d'Offerhaus sont basées sur les valeurs obtenues d'une part avec l'appareil de Parr et de l'autre avec une bombe de Kröcker, ces dernières étant considérées comme exactes. Mais, bien que ces expériences aient été effectuées avec beaucoup de soin et d'habileté ; elles ne sont pas absolument concluantes, car la bombe employée n'était pas en parfait état et surtout, parce que ces essais ont été faits dans un laboratoire ordinaire où la température n'est jamais absolument constante.

Par suite, il nous a paru nécessaire de reprendre cette étude dans des conditions plus favorables. Leur résultat a été exposé dans une thèse de H. Grossmann (Zurich, 1905) qui a effectué les manipulations nécessaires.

Ces nouveaux essais ont été faits à l'aide d'une bombe de Malher, en acier émaillé qui provenait de la maison H. Golaz de Paris. Ils ont été effectués dans un local spécial servant uniquement à ce travail et dans lequel la température ne variait pas sensiblement pendant toute la durée des opérations. Les thermomètres de précision qui accompagnent l'appareil furent comparés avec un thermomètre étalon et, au moyen d'une table de correction, on tint compte de la différence trouvée, d'ailleurs très minime.

L'oxygène employé provenait de la Société Linde de Munich. Chaque nouvelle bombe était examinée au point de vue de la quantité de gaz combustibles et l'on ne trouva que 0,001 % d'hydrogène au maximum. La combustion s'effectuait dans l'hydrogène sous pression de 25 atmosphères.

L'équivalent en eau de l'appareil fut établi par toute une série d'expériences avec l'anhydride phtalique pur et sec, l'acide salicylique, le camphre, le sucre de canne et la naphtaline. On le trouva égal à 277 calories, avec une différence maximum de ± 15 calories, le calorimètre renfermant 2 254 grammes d'eau et la bombe elle-même 10 grammes.

Le procédé suivant a été reconnu comme le meilleur pour produire l'inflammation : le charbon pulvérisé était aggloméré en pastilles. Après avoir pesé une de ces pastilles on la plaçait sur le godet en platine relié à l'un des pôles de la batterie de piles. Le fil de fer destiné à provoquer l'inflammation étant pesé, on l'enroulait en une petite spirale terminée à ses deux extrémités par deux petits œillets que l'on pouvait facilement engager sur les fils polaires en platine. Le godet de platine contenant la pastille était alors mis en place de façon que la spirale touche légèrement le charbon. Les fils polaires en platine doivent être préalablement débarrassés de l'oxyde de fer provenant d'une opération précédente qui pourrait y adhérer. En observant cette précaution, l'inflammation se produit infailliblement dès que l'on fait passer le courant.

(1) Lunge. — *Z. angew. Ch.*, **1901**, p. 793 et 1270. — (2) *Z. angew. Ch.*, **1903**, p. 1075.
(3) *Z. angew. Ch.*, **1903**, p. 911.

La correction relative aux pertes de chaleur par rayonnement fut effectuée suivant la formule indiquée par Langbein (1).

L'acide sulfurique et l'acide azotique formés pendant la combustion furent dosés, mais on n'en tint pas compte pour le calcul du pouvoir calorifique, car les résultats fournis par la bombe étaient seulement destinés à contrôler ceux que fournit la méthode de Parr. Or, on sait que cette méthode ne comporte pas de corrections pour le soufre et l'azote. Il serait cependant facile de doser ces deux éléments dans le résidu de l'opération, comme l'ont proposé Konek (2) et Sundstrom (3).

Les expériences faites au moyen de la bombe Mahler et de l'appareil de Parr sur un même charbon furent toujours effectuées simultanément, de façon à éviter toute modification de la substance pendant la conservation. Elles portèrent sur quatorze sortes de charbons empruntés à la collection de l'Institut Polytechnique de Zurich et comprenant toutes les variétés, depuis le bois fossile jusqu'à l'anthracite. Au moment de leur emploi, ces substances étaient simplement séchées à l'air, et l'on tint compte, pour les déterminations faites par la méthode Parr, de l'influence de l'humidité hygroscopique. D'après Offerhaus, la correction doit tenir compte d'une élévation de 0,028 pour 100 milligrammes d'eau. Cette correction n'est évidemment pas nécessaire lorqu'on opère avec la bombe. La proportion d'eau et de cendres fut exactement déterminée dans chaque cas par plusieurs dosages et tous les résultats obtenus furent rapportés au charbon sec et exempt de cendres, c'est-à-dire au combustible pur ; ce n'est que dans ces conditions que l'on peut obtenir des résultats entièrement comparables. Pour plus de clarté, nous ne reproduirons ici que les résultats rapportés au charbon pur (4).

Les pouvoirs calorifiques des combustibles purs (exempts d'eau et de cendres) fournis par l'essai à la bombe Mahler et que nous considérons comme exacts sont les suivants :

1. Bois fossile	5 163 calories	8. Houille grasse.	8 311 calories
2. Lignite terreux	6 619 »	9. Anthracite	8 394 »
3. Houille schisteuse	6 702 »	10. Houille maigre	8 459 »
4. Lignite de Smyrne	6 750 »	11. Houille sableuse	8 510 »
5. Brai	7 524 »	12. Houille de Cardiff	8 615 »
6. Houille (origine inconnue) . .	7 823 »	13. Cannel Coal	8 779 »
7. Black Band.	7 880 »	14. Cannel Coal pure.	8 809 »

Essai de simplification et d'amélioration de la méthode de Parr

On sait que Parr ajoute certaines substances au mélange de charbon et de peroxyde de sodium, afin d'éviter que la combustion ne soit incomplète dans certains cas. Ces additions nécessitent des corrections, ce qui est indéniablement un désavantage du procédé.

Nous avons d'abord cherché à établir si l'on ne pouvait pas éviter ces additions en se servant de peroxyde de sodium finement pulvérisé, au lieu du peroxyde granulé que l'on emploie généralement et en le mélangeant intimement avec le charbon très divisé. En opérant dans ces conditions, on remarque tout d'abord que l'on ne peut conserver la proportion de 0,5 gr. de charbon pour 8 grammes de peroxyde, indiquée par Parr comme la plus avantageuse. Dans ce cas, le mélange le plus convenable est celui qui contient 12 grammes de peroxyde pour un demi-gramme de charbon. Avec 5 à 7 grammes de Na^2O^2, la combustion est explosive ; avec 8 à 10 grammes, elle reste incomplète et au-dessus de 13 grammes, l'inflammation ne se produit plus. Nous avons donc fait une série d'expériences avec le mélange normal renfermant 0,5 gr. de charbon et 12 grammes de peroxyde. Mais, même dans ces conditions, la combustion est souvent incomplète ; une partie du mélange est projetée au début de la réaction. On peut estimer cette erreur en recueillant les particules de charbon qui surnagent lorsqu'on dissout le contenu de la cartouche dans l'eau, tandis que l'oxyde de fer et les cendres tombent au fond.

Une seconde cause d'erreur due à la formation de sodium métallique, se manifeste de temps à autre ; ce sodium provoque une petite explosion lorsqu'on dissout le contenu de la cartouche dans l'eau, car il se dégage simultanément de l'oxygène (provenant de la décomposition du peroxyde) et de l'hydrogène qui sont enflammés par le sodium. Ces expériences sont naturellement entachées d'erreur.

Nous ne décrirons pas ces essais dans tous leurs détails, car ils ne démontrent qu'une chose : c'est que cette modification de la méthode de Parr ne saurait conduire au résultat cherché. Les valeurs obtenues sont toutes trop faibles de 100 à 300 calories.

D'autres expériences furent entreprises pour déterminer si les résultats sont constants quelles que soient la provenance du peroxyde de sodium et la grosseur de ses grains. Elles furent toutes effectuées avec une même substance, l'acide tartrique pur. On employait dans chaque essai 5 décigrammes d'acide tartrique et 10 grammes de peroxyde. Le peroxyde de Kahlbaum finement pulvérisé produit une élévation de température de 0°,832 ; le peroxyde granulé de Königswarter et Ebell 0°,745, tandis que le même produit finement pulvérisé donne 0°,784. Enfin, un peroxyde déjà ancien de provenance inconnue a donné 0°,725. Des essais ultérieurs nous ont prouvé qu'il n'existe aucune proportion exacte entre la richesse du peroxyde de sodium en oxygène actif et l'élévation de température constatée pendant la combustion de l'acide tartrique.

Il n'est donc pas exact d'admettre que la combustion d'un corps donné (5 décigrammes d'acide tartrique par exemple) produit toujours la même élévation de température. Il est nécessaire d'examiner au préalable sous ce rapport le peroxyde de sodium employé. Pour les expériences ultérieures, nous nous sommes servis du peroxyde finement pulvérisé de Kahlbaum qui fournit avec 0,5 gr. d'acide tartrique une augmentation de température de 0°,832, chiffre qui comprend la chaleur apportée par le fil de fer chauffé au rouge (poids 5 décigrammes) qui servait à provoquer l'inflammation.

Comme on ne saurait obtenir de valeurs satisfaisantes pour le pouvoir calorifique du charbon lorsqu'on

(1) *Z. angew Ch*, **1900**, p. 1260.— (2) *Z. angew. Ch.*, **1903**, p. 516.— (3) *Journ. amer. Chem. Soc.*, **1903**, p. 184. — (4) Les valeurs obtenues directement, d'où sont déduits les chiffres rapportés aux combustibles purs ci dessus, se trouvent dans la thèse de Grossmann dont nous tenons des exemplaires à la disposition des intéressés (Lunge).

opère avec le peroxyde pur, nous avons cherché à atteindre ce résultat par addition d'acide tartrique au mélange. Cette addition a déjà été proposée par Parr et Offerhaus a confirmé ses bons effets.

Dans chaque cas, nous avons employé o,5 gr. de charbon, o,5 grammes d'acide tartrique et environ 10 grammes de peroxyde. L'élévation de température constatée a été corrigée pour tenir compte de l'humidité et de l'addition d'acide tartrique et rapportée au charbon pur, exempt d'eau et de cendres. Ces données ont servi à calculer les chiffres suivants :

Nature du combustible	Pouvoir calorifique			Nouveau coefficient
	Bombe Mahler	Parr	Offerhaus	
1. Bois fossile	5163	5527	4849	1450
2. Lignite terreux	6619	7067	6475	1450
3. Houille schisteuse	6702	7006	6418	1480
4. Lignite de Smyrne	6750	7006	6555	1490
5. Brai	7524	7322	6850	1590
6. Houille (origine inconnue)	7823	7822	7469	1550
7. Black Band	7880	7861	7506	1550
8. Houille grasse	8311	8391	8175	1540
9. Anthracite	8394	8568	8147	1520
10. Houille maigre	8459	8516	8297	1540
11. Houille sableuse	8510	8639	8416	1530
12. Houille de Cardiff	8615	8760	8704	1530
13. Cannel Coal	8779	8768	8711	1550
14. Cannel Coal pure	8809	8825	8768	1550

1° Le pouvoir calorifique du combustible à l'aide du coefficient constant (1550) indiqué par Parr.

2° Le pouvoir calorifique du même combustible à l'aide des coefficients variables indiqués par Offerhaus.

3° Les nouveaux coefficients (Lunge et Grossmann) obtenus en divisant le pouvoir calorifique, déterminé à l'aide de la bombe calorimétrique, par l'élévation de température corrigée. Le tableau suivant reproduit ces différents résultats qui sont déduits de plusieurs expériences faites sur chaque même sorte de charbon.

Pour le n° 1 (bois fossile) la combustion n'a été jamais complète ; il faut donc l'éliminer de prime abord. La considération des autres résultats nous prouve que le coefficient constant indiqué par Parr ne saurait être pris comme base pour tous les charbons. Son application ne saurait se faire pour les lignites (échantillons n°s 2 à 5). Offerhaus a donc raison lorsqu'il propose d'employer des coefficients différents suivant le pouvoir calorifique du charbon. Mais l'emploi des facteurs qu'il indique conduit à des résultats qui diffèrent beaucoup trop du pouvoir calorifique déterminé à l'aide de la bombe Mahler. Ces différences sont faciles à expliquer si l'on tient compte du fait que les essais d'Offerhaus ont été effectués dans un local peu approprié et avec une bombe en mauvais état. Les coefficients que nous avons déterminés dans de très bonnes conditions expérimentales montrent que la méthode de Parr fournit des résultats suffisamment exacts pour la pratique lorsqu'on l'applique à des houilles proprement dites, y compris l'anthracite et le cannel coal. Ces charbons sont faciles à caractériser par ce fait que leur pouvoir calorifique, rapporté au charbon sec et exempt de cendres, est supérieur à 7 500 calories. Le coefficient moyen est dans ce cas 1 540 ; il diffère très peu de celui qu'a indiqué Parr lui-même.

Pour les lignites dont le pouvoir calorifique est compris entre 6 000 et 7 500 calories, le coefficient est environ 1 480 ; au-dessous de 6 000 calories il est égal à 1 450 environ. Mais on ne peut recommander l'emploi de la méthode de Parr pour l'essai des lignites, car on manque alors de bases précises.

Nous avons encore fait une longue série d'expériences en vue d'établir la nécessité ou l'utilité d'une addition de persulfate de potassium au mélange de peroxyde granulé et de charbon pulvérisé. Sans décrire ces essais en détail, nous dirons qu'ils ont montré que, dans les conditions où nous opérions, l'addition de persulfate de potassium au mélange de charbon, d'acide tartrique et de peroxyde ne présente aucun avantage. Bien au contraire, les résultats ainsi obtenus sont beaucoup plus irréguliers.

Les conclusions de ces recherches sont les suivantes :

L'emploi de la méthode de Parr n'est pas à recommander pour les charbons dont le pouvoir calorifique (rapporté au charbon pur) est inférieur à 7 500 calories, c'est-à-dire, en particulier, pour les lignites. Au contraire, elle fournit des résultats très suffisants pour la pratique, avec les houilles dont le pouvoir calorifique est supérieur à 7 500 calories. Dans ce cas, on doit se servir du coefficient 1 540 pour chaque degré d'augmentation de température corrigée. On doit employer un mélange renfermant exactement o,5 gr. de charbon, o,5 gr. d'acide tartrique et environ 10 grammes de peroxyde de sodium. Le charbon et le peroxyde doivent être finement pulvérisés et intimement mélangés. Le peroxyde de sodium doit être d'aussi bonne qualité que possible [1] par combustion de o,5 gr. d'acide tartrique, il doit fournir une élévation de température différant très peu de o°,832. Ce nombre, qui comprend la chaleur apportée par le fil de fer servant à provoquer l'inflammation (o,5 gr. environ), doit être retranché de celui que l'on observe dans le calorimètre. La correction relative à l'humidité de la houille est généralement superflue ; elle n'est que de o°,028 pour 1 décigramme d'eau, soit o°,004 lorsqu'on opère sur un demi-gramme de houille à 3 % d'humidité. L'élévation de température correspondant au charbon lui-même est multiplié par 1 540 pour 1 gramme de houille ; le produit obtenu est le pouvoir calorifique du charbon. Ce coefficient 1 540 n'est valable que pour un calorimètre de Parr possédant un poids tel que son équivalent en eau soit 2 123 lorsqu'il renferme 2 000 grammes d'eau. Il doit être calculé à nouveau pour tous les appareils qui ne répondraient pas à cette condition.

(1) En ce qui concerne l'analyse du peroxyde de sodium, voir le travail paru dans *Chem. Ztg.*, **1905**, p. 137.

TANNERIE

Tannate de strychnine. Son emploi dans l'analyse de matières tannantes.

Par MM. S.-R. Trotman et J.-E. Hackford.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXIV, p. **1096**.)

La méthode à la poudre de peau, appliquée depuis bien longtemps à l'analyse de matières tannantes, ne peut être considérée comme un procédé analytique parfait. Il est bien vrai qu'elle permet d'obtenir des résultats suffisamment exacts, mais à condition d'observer scrupuleusement toute une série de précautions.

Mais même alors on est à la merci de la poudre de peau, et les différences que présentent les résultats de deux opérateurs sont souvent uniquement dues à ce réactif. Comme il est très difficile de préparer de la poudre de peau toujours semblable à elle-même, il serait hautement désirable de pouvoir la remplacer par un produit meilleur.

Nous avons essayé douze méthodes différentes au moins, mais toutes ont dû être abandonnées.

Le procédé imaginé par Parker et Payne, procédé basé sur la précipitation de l'acide tannique par la colle constitue certainement un grand progrès. Mais ce n'est pas encore un procédé idéal, parce que c'est un procédé indirect, et, de plus, comme l'ont montré Wood et Trotman (1), le réactif précipitant n'a pas une composition constante et la constitution des produits précipités est pratiquement inconnue.

Le principal avantage du procédé à la colle est que, au contraire de la poudre de peau, l'acide gallique n'est pas entraîné par l'acide tannique.

Une méthode idéale doit permettre d'obtenir et de peser l'acide tannique sous forme d'une combinaison définie, connue.

C'est à ce point de vue que nous avons fait une série de recherches qui, nous nous plaisons à le croire, permettront de résoudre le problème du dosage de l'acide tannique.

Voici, brièvement exposées, les expériences que nous avons faites.

1° Les essais faits avec la solution de colle montrent que ce réactif ne peut être adopté comme méthode type, et cela, entre autres, pour les motifs suivants :

a) Il n'a pas une composition constante ;

b) Il ne présente aucun avantage sur la peptone du commerce ni même sur une solution diluée d'albumoses ou de gélatine pure, et il n'est pas beaucoup meilleur que les substances collogènes.

Les essais suivants, réunis dans le tableau ci-dessous, corroborent cette manière de voir.

Réactif employé	Quantité (c. cubes)	Force $^0/_0$	Nature du précipité en ajoutant 0,0001 gr. d'acide tannique un excès d'acide	Effet produit par l'addition de : 1 centimètre cube d'acide acétique à 50 $^0/_0$	Effet produit par l'addition de : Un excès d'acide
1. Substances collogènes	10	1	Précipité faible	Dissolution	Dissolution
2. Albumoses	10	1	Précipité légèrement plus abondant	Sans action	»
3. Peptones du commerce	10	1	Précipité abondant	Sans action	Dissolution difficile
4. Colle	10	1	Précipité moins abondant	Action faible	Dissolution plus facile
1. Substances collogènes	10	5	Pas de précipité	Sans action	Sans action
2. Albumoses	10	5	Pas de précipité	»	»
3. Peptones du commerce	10	5	Précipité distinct	»	Dissolution
4. Colle	10	5	Précipité distinct	»	Dissolution plus facile

On voit donc, qu'en ce qui concerne la sensibilité, la colle n'égale pas les peptones du commerce ; elle est très peu supérieure aux substances collogènes et aux albumoses, lorsque ces dernières sont en solution faible (1 $^0/_0$). Mais elle leur est bien supérieure, lorsque la concentration des solutions est plus grande que celle qui est indiquée.

Parker et Payne prétendent que la sensibilité de la solution de colle est augmentée par l'addition d'acide acétique. Or, nous avons constaté qu'avec ou sans acide acétique, la colle n'égale pas les pep-

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1904**, 1071.

tones du commerce, tandis qu'en présence d'un excès d'acide, le précipité se redissout, ce que, du reste, il fait aussi avec les substances collogènes, les albumoses et les peptones.

2° Un grand nombre d'essais ont été faits avec des sels métalliques, mais, la plupart du temps, il a été impossible d'obtenir une précipitation complète, par suite de la solubilité du précipité dans l'acide mis en liberté. C'est ainsi que le sulfate de cuivre donne, avec l'acide tannique, un précipité soluble dans l'acide sulfurique et que le précipité formé par l'acétate de plomb se redissout dans l'acide acétique. Il n'est pas aisé de rendre la liqueur alcaline et de neutraliser ainsi l'acide, parce que les alcalis décomposent les solutions d'acide tannique, en ce sens qu'elles brunissent, l'acide tannique s'oxydant très facilement.

Nous dirons en passant que l'acide tannique peut être dosé par la liqueur de Fehling, mais l'acide gallique est également décomposé par ce réactif.

3° *Essais avec des bases organiques.* — Nous avons donc abandonné les sels métalliques et nous avons eu recours aux bases. Ici, du moins, il n'y a pas mise en liberté d'acide, et s'il y a en présence un acide autre que l'acide tannique, il sera neutralisé par un excès de base. De cette manière, les acides étrangers, qui pourraient exercer une action sur l'insolubilité du précipité, sont éliminés.

Un grand nombre de bases ont été essayées, y compris la phénylhydrazine et plusieurs amines primaires et secondaires.

Les résultats obtenus ont été plus ou moins satisfaisants, et nous espérons pouvoir revenir un jour sur ce sujet.

Nous avons alors eu recours à des bases plus complexes, c'est-à-dire aux alcaloïdes, qui sont des bases tertiaires, et nous croyons avoir résolu le problème. On sait que les alcaloïdes se combinent avec l'acide tannique, en donnant des tannates plus ou moins insolubles, mais on semble avoir négligé quelque peu l'étude de ces combinaisons. Le tannate est précipité par l'alcaloïde libre, et l'excès de ce dernier est neutralisé par quelque autre acide en présence, de manière à produire des combinaisons solubles.

Plusieurs alcaloïdes ont été essayés et c'est à la strychnine qu'on s'est arrêté finalement. Cet alcaloïde est d'un prix peu élevé, il ne précipite pas l'acide gallique et son tannate, insoluble dans l'eau, est d'un maniement facile.

Lorsqu'on ajoute la strychnine ou ses sels à une solution contenant de l'acide tannique, il y a production d'un précipité floconneux. Son insolubilité est si grande qu'on peut déceler 1 partie dans 10 000 parties d'acide tannique, lorsqu'on a employé la base elle-même.

Comme nous n'avons pas trouvé une description complète de cette combinaison, nous avons cru utile d'en faire une étude détaillée et de déterminer sa composition. Nous avons préparé une grande quantité du tannate en question et nous l'avons purifié par décantation. Il a été alors recueilli sur une plaque poreuse et parfaitement lavé à l'eau, l'alcool et le chloroforme, après quoi il a été desséché dans le vide. Cette combinaison n'est pas cristallisable, de sorte qu'il n'est pas possible de déterminer son point de fusion. A l'état sec, c'est une poudre blanche amorphe, non hydratée, qui, soumise à la combustion, a donné les résultats suivants :

C. . . . . 63,80 H. . . . . . 4,80 Az. 4,25

Pour $C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2}$, $C^{14}H^{10}O^{9}$, la théorie exige :

C. . . . . 64,02 H. . . . . . 4,87 Az. 4,27

Ces chiffres ne laissent donc subsister aucun doute, mais, malgré cela, l'analyse élémentaire a été confirmée de la manière suivante :

Le poids du précipité produit par l'action d'un excès de strychnine snr l'acide tannique pur a été déterminé avec le plus grand soin. Douze essais différents ont donné des résultats identiques et ont prouvé que l'acide et la base se combinent molécule à molécule ; ils ont prouvé aussi que la combinaison a une composition constante, lorsqu'elle est produite en présence d'un excès de base.

Voici les détails de la méthode suivie pour obtenir le précipité :

0,125 gr. d'acide tannique pur ont été dissous dans 50 centimètres cubes d'eau. L'opération a été faite dans un ballon de 250 centimètres cubes.

D'autre part, 0,25 gr. de strychnine ont été dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool et la solution obtenue a été additionnée d'eau, de manière que son volume fût de 200 centimètres cubes environ. Après refroidissement, la solution de strychnine a été versée dans la solution acide, le mélange a été porté à 250 centimètres cubes, filtré sur un creuset de Gooch, desséché dans le vide et pesé.

Pour 0,125 gr. d'acide tannique, la théorie exige un précipité de 0,2546 gr. Or, nous avons trouvé, comme moyenne de douze essais, 0,2546 gr. soit une différence négligeable. Ces résultats prouvent à l'évidence que le précipité desséché répond à la composition $C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2}$, $C^{14}H^{10}O^{9}$.

Analyses de matières tannantes. — On peut opérer l'extraction de la manière habituelle, mais nous avons constaté, à la suite d'un grand nombre d'essais, que l'extraction est plus rapide et beaucoup plus complète, lorsqu'on a recours à l'alcool et à un extracteur Soxhlet. En employant l'alcool pour l'extraction des matières tannantes, on évite tous les inconvénients signalés à propos de l'extraction aqueuse, telle l'hydrolyse de l'acide tannique, etc. Voici une preuve irréfutable de cette manière de voir. Un échantillon de lentisque, soumis à l'extraction alcoolique, a donné, à l'analyse, 5,08 % de matières tannantes. Après ébullition pendant quinze jours, on a retrouvé 5,00 % de matières tannantes, ce qui prouve surabondamment qu'il n'y a pas eu hydrolyse.

On soumet à l'extraction une quantité de matière telle qu'il y ait environ 0,5 gr. de matières tannantes en présence. Après l'extraction, on évapore à 50 centimètres cubes environ, on verse dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes et on parfait le volume au moyen d'eau, ce qui a pour effet la précipitation de résines et de substances analogues, qui ont été dissoutes par l'alcool. On les jette sur

un creuset de Gooch sec, et on détermine l'acide tannique dans 25 centimètres cubes de liqueur filtrée. Une autre portion de 25 ou de 50 centimètres cubes est évaporée à sec, et le résidu, pesé, représente les tanins insolubles. En ce qui concerne l'acide tannique, on l'évalue de la manière suivante. On verse 25 centimètres cubes d'extrait filtré dans un ballon de 250 centimètres cubes et on dilue avec de l'eau. D'autre part, on dissout 0,25 gr. de strychnine dans 50 centimètres cubes d'alcool, on ajoute un égal volume d'eau et on verse cette solution dans l'extrait, après quoi on parfait le volume au moyen d'eau et on mélange bien.

Lorsqu'on ne procède pas comme il vient d'être décrit, le tannate de strychnine ne se précipite pas à l'état floconneux et se laisse difficilement filtrer.

On jette ensuite le contenu du ballon sur un creuset de Gooch, en platine ou en porcelaine, on dessèche et on pèse. Après filtration, le tannate est partiellement desséché au moyen d'un courant d'air ; on complète la déshydratation dans une étuve à vide, de manière à éviter toute décomposition, qui se manifeste parfois, quand on opère la dessiccation dans une étuve à air ou à eau.

Les résultats obtenus par cette méthode de dosage sont parfaitement concordants. Un même échantillon de sumac a été analysé trois fois, et voici les résultats obtenus :

Prise d'essai (grammes)	Matières tannantes %	Non-tanins solubles %
2,5	23,44	17,84
2,5	23,56	17,52
5,0	23,752	17,92

Le tableau suivant montre quelques résultats obtenus avec les matières tannantes ordinaires. On y voit que les chiffres fournis par la méthode décrite ne concordent pas nécessairement avec ceux que donne la méthode à la poudre de peau, ce qui est dû à ce que cette dernière absorbe des substances autres que l'acide tannique. Ce fait a été déjà signalé par Parker et Payne, mais il semble que la colle également, bien que ne précipitant pas l'acide gallique, se combine avec des substances organiques que la strychnine n'attaque pas. Les teneurs en matières tannantes trouvées par notre méthode sont beaucoup plus faibles que celles que fournit la méthode au filtre-cloche de Procter, les différences étant probablement dues à la matière colorante qui n'est point déterminée par la strychnine.

	Matières tannantes		Non-tanins solubles		Matières solubles	
	Méthode Procter	Méthode décrite	Méthode Procter	Méthode décrite	Méthode Procter	Méthode décrite
Sumac	25,48	23,56	15,2	17,84	40,68	41,40
Lèntisque	11,30	5,086	18,70	24,928	30,00	30,014
Mélèze	8,60	6,648	6,86	9,752	15,46	16,400
Bouleau	7,22	5,50	6,55	7,55	13,77	13,05
Gambier	59,68	8,40	21,76	71,80	81,44	79,20
Cachou	40,10	26,32	2,38	20,50	42,48	46,82
Divi-divi	28,32	23,22	22,40	35,20	50,72	58,82
Myrabolans	29,80	18,15	20,92	16,21	50,72	34,36
Tamaris	—	11,63	—	14,61	—	26,24

Combinaisons d'antimoine, agents fixateurs de l'acide tannique

Par **M. W. S. Williams.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXV, p. 357.)

Parmi les différents corps employés comme agents fixateurs de l'acide tannique sur les fibres végétales, les combinaisons d'antimoine sont de beaucoup les plus importantes. Mais le choix du sel d'antimoine le plus avantageux pour un usage déterminé n'est guère facile et dépend de différents facteurs.

Lorsqu'on consulte la bibliographie relative à ce sujet, on demeure fort perplexe. Les partisans des différentes combinaisons ne sont point d'accord et chacun d'eux acorde à son produit préféré les propriétés les plus improbables, de sorte qu'il est très difficile de démêler le vrai du faux.

Pour que des essais permettent de tirer des conclusions certaines, il faut tenir compte et de l'antimoine combiné à l'acide tannique dans la fibre et de l'antimoine resté dans le bain et à même d'agir encore, en présence d'une nouvelle quantité d'acide tannique.

Les essais qui font l'objet du présent mémoire sont le fruit d'une longue expérience et ils ont été faits dans le but de déterminer la valeur relative des différentes combinaisons d'antimoine dans des conditions déterminées. Les combinaisons suivantes ont été étudiées : fluorure double d'antimoine et de sodium $NaF.xSbF^3$; tartrate double de potassium et d'antimonyle (émétique) $K(SbO)C^4H^4O^6 + 1/2\ H^2O$; tartrate double de sodium et d'antimonyle $(Na(SbO)C^4H^4C^6 + 1/2\ H^2O$; sel d'antimonine breveté de Froehlich $SbF^3Na^5(SbO)(C^2O^4)^3 + x\,H^2O$; antimonyllactate acide de sodium ; antimonine $[(SbO)(C^3H^5O^3)]^2$

$Ca^3(C^3H^5O^3)^4 2C^3H^6O^3$; oxalate double de potassium et d'antimoine $Sb(C^2O^4K)^3 + 6H^2O$; trichlorure d'antimoine $SbCl^3$; trifluorure d'antimoine SbF^3 ; sel d'antimoine ou de Haën $SbF^3(AzH^4)^2SO^4$.

Les essais faits permettent de tirer les conclusions suivantes :

Le pouvoir fixateur des combinaisons d'antimoine examinées est en raison directe de leur teneur en oxyde d'antimoine.

L'antimonine et les lactates se dissocient le plus facilement et, à ce point de vue, ils sont presqu'égalés par le sel double de fluorure d'antimoine et d'oxalate d'antimoine. L'émétique et le sel sodique correspondant cèdent leur antimoine très lentement. Dans la pratique, lorsqu'il s'agit de bains continus, la nuance plus vive obtenue avec les combinaisons lactiques ne constitue généralement pas un avantage suffisamment grand pour justifier leur prix plus élevé, comparé à celui du fluorure.

Les essais de laboratoire, de même que les essais industriels ne montrent aucune action nuisible due à l'acide mis en liberté, même dans le cas des fluorures. Avec ces derniers, il a été toujours fait usage d'une petite quantité de soude, sans que cette addition eût une influence quelconque sur le pouvoir fixateur du sel. Les données relatives à ce sujet, généralement admises, sont fort exagérées.

Contribution à l'étude de quelques matières tannantes

Par **M. E. Strauss** et **B. Gschwender** [1].

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1906**, p. 1121).

Nous nous proposons de rapporter ici le résultat des essais que nous avons entrepris, en vue d'isoler à l'état de pureté et de caractériser les matières tannantes du thé, du sumac, du maletto et du quebracho colorado. Etant donné l'état actuel de nos connaissances sur la constitution des matières tannantes et l'incertitude qui règne sur leur classification, leur caractérisation ne peut se faire qu'en préparant des dérivés déterminés des matières tannantes et en les comparant entre eux en vue d'établir leur identité ou leur différence.

Les recherches qui suivent semblent établir les faits suivants :

1° Il existe une étroite parenté entre les matières tannantes du québracho, du maletto et du quinquina.

2° La matière tannante du sumac n'est pas identique avec le tanin comme on l'a admis jusqu'ici.

1. *Matière tannante du québracho.*

La matière tannante extraite de l'écorce du *québracho colorado* (Cebil colorado, Acacia cebil) et très employée dans l'industrie du cuir n'a été que peu étudiée jusqu'ici ; elle a été préparée et analysée par Arata [2], Nierenstein [3], Koerner et Petermann [4]. Pour obtenir la matière tannante, nous avons d'abord épuisé complètement l'écorce par le chloroforme (précaution particulièrement indispensable dans le cas du sumac et du thé) puis nous avons extrait la matière tannante par l'alcool. La solution alcoolique a été additionnée d'eau pour précipiter les phlobaphènes. Comme ces corps sont difficiles à séparer par filtration, en les entraîne en agitant la solution avec de la terre à foulon. On peut aussi extraire la substance d'abord par l'eau, puis précipiter cette solution aqueuse par l'alcool, de façon à éliminer les substances pectiques et protéiques. La solution étant concentrée dans le vide, on précipite la matière tannante par l'acétate de plomb, puis le sel de plomb exprimé est décomposé par l'hydrogène sulfuré et la solution est de nouveau évaporée dans le vide. Le résidu est dissous dans une quantité aussi faible que possible d'alcool absolu, puis cette solution est versée lentement dans l'éther anhydre. La matière tannante se précipite alors en flocons clairs. On doit avoir soin de dessécher la matière tannante pure dans le vide sur l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique et aussi rapidement que possible car, exposée à l'air, même légèrement humide, elle se transforme en une masse visqueuse.

Le rendement obtenu avec le québracho est satisfaisant bien qu'il ne s'élève pas à 25-30 % comme on l'admet dans l'industrie.

L'analyse élémentaire du produit pur ainsi obtenu a fourni les chiffres suivants :

I. — Poids de substance employé : 0,1670 gr., CO^2 : 0,3555 gr., H^2O : 0,0803 gr.

$$C = 58{,}07\ \% \qquad H = 5{,}66\ \%.$$

II. — Poids de substance employé : 0,2447 gr., CO^2 : 0, 5227 gr., H^2O : 0,1178 gr.

$$C = 58{,}26\ \% \qquad H = 5{,}38\ \%.$$

En analysant la matière tannante de l'écorce de quinquina, Schuett [5] a obtenu les chiffres suivants :

$$C = 58{,}17 - 58{,}35\ \%$$
$$H = 5{,}73 - 5{,}59\ \%.$$

---

(1) Dissertation, Erlangen, **1905**.
(2) *Ann. de la Sociedad Cientifica Argentina*, Buenos-Aires, **1879**.
(3) *Chem. Centralb.*, **1905**, I, p. 936. Communic. provis.
(4) *Z. angew. Ch.*, XIX, p. 206 (**1906**).
(5) B. Schuett. — *Sur la caractérisation chimique des constituants de l'écorce de quinquina* (Dissertation. Munich, **1900**.

Il déduit de là la formule empirique $C^{43}H^{50}O^{20}$ qui correspond à 58,24 % de carbone et 5,64 % d'hydrogène. Les chiffres que nous avons obtenus peuvent très bien se comparer avec ceux-là.

En ce qui concerne les réactions de la matière tannante du québracho, nous avons observée les faits suivants :

La solution aqueuse précipite par les solutions d'albumine et de gélatine. L'eau de baryte et l'eau de chaux produisent un précipité violet. La potasse ou l'ammoniaque donnent une coloration rouge foncé qui disparaît par l'action d'un réducteur. Le chlorure ferrique colore la solution en vert foncé. La liqueur chaude additionnée de ferrocyanure de potassium devient d'abord rouge brun puis vert foncé. Une solution ammoniacale de nitrate d'argent est réduite tandis que la liqueur de Fehling ne l'est pas. Le molybdate d'ammonium produit une coloration allant du jaune au rouge ; l'acétate d'uranyle donne un précipité rouge. L'eau de brôme produit un précipité brunâtre qui devient jaune par addition d'un excès de réactif. L'acide azotique fumant fournit un précipité jaune rouge. Cette matière tannante forme des sels avec les bases mais ceux-ci ne peuvent être isolés à un état suffisant de pureté.

Acétylation de la matière tannante du quebracho. — Nous avons effectué cette acétylation suivant la méthode de Schuett (*loc. cit.*). On dissout 10 grammes de matières tannantes dans 60 grammes d'acide acétique cristallisable, on ajoute 60 grammes d'anhydride acétique, puis on fait bouillir pendant 1 heure au réfrigérant à reflux.

Le produit de la réaction fournit un précipité blanc lorsqu'on le verse dans l'eau ; ce précipité est dissous de nouveau dans 50 grammes d'anhydride acétique et mis à bouillir pendant 40 minutes de plus. On verse la liqueur dans l'eau, on dissout le produit précipité dans l'acétone, on fait bouillir la liqueur avec du noir animal, puis on précipite de nouveau la liqueur filtrée par l'eau. Après lavage soigneux et dessication, on obtient une poudre blanche assez facilement soluble dans l'alcool, très facilement soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'acide acétique cristallisable et l'anhydride acétique, insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine. La potasse et l'ammoniaque donnent une dissolution brun rouge. Le corps peut fixer du brome ; il ne fond pas nettement mais il brunit en se décomposant à 204°,5-205°. L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

I. — Substance employée : 0,1849 gr. CO^2 : 0,4180 gr., H^2O : 0,0839 gr.

$$C = 61,66\ \% \qquad H = 5,064\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,1969 gr., CO^2 : 0,4473 gr., H^2O : 0,0823 gr.

$$C = 61,95\ \% \qquad H = 4,678\ \%.$$

III. — Substance employée : 0,1967, CO^2 : 0,4463 gr., H^2O : 0,0916 gr.

$$C = 61,15\ \% \qquad H = 5,213\ \%.$$

L'analyse du dérivé acétylé de la matière tannante du quinquina a donné à Schuett :

$$C = 61,20\ \% \qquad H = 4,91\ \%.$$

Détermination des groupes acétyls. — On a chauffé 0,3674 gr. de substance avec 1 gramme de potasse caustique dissous dans un peu d'eau ; la masse décomposée a été acidulée par l'acide phosphorique sirupeux, diluée, puis l'acide acétique a été chassé par distillation. La liqueur distillée a été titrée par la potasse décinormale. Le premier essai a exigé 27,5 c. c. de liqueur alcaline correspondant à 32,18 % d'acétyle. Un second essai fait avec 0,4815 gr. a nécessité 35,8 correspondant à 31,96 %. Le chiffre calculé par Schuett pour le dérivé acétylé de la matière tannante du quinquina est 31,61 %.

Poids moléculaire. — Le poids moléculaire du dérivé acétylé a été déterminé par la méthode cryoscopique en employant comme dissolvant du phénol très pur et de l'acide acétique cristallisable également pur.

0,4838 gr. de substance dissoute dans 10,973 gr. de phénol a abaissé le point de congélation de 0°210. Le poids moléculaire calculé est 1 547.

0,4483 gr. de substance dissoute dans 18,659 gr. d'acide acétique cristallisable a abaissé le point de congélation de 0°060. Le poids moléculaire correspondant est de 1615.

Le dérivé acétylé de la matière tannante du quinquina a un poids moléculaire égal à 816. Il semble par suite que le dérivé acétylé de la matière tannante du québracho doit posséder une formule double

$$\left[C^{30}H^{22}O^{11}(CH^3CO)^6\right]^2 = 1\,632.$$

Etant donné cette formule double, on doit admettre que l'on se trouve en présence d'une combinaison analogue à un anhydride et non à un éther, car dans ce dernier cas, on aurait dû obtenir un dérivé pentacétylé ne renfermant que 29,19 % d'acétyle.

Régénération de la matière tannante en partant de son dérivé dihexacétylé. — Le dérivé acétylé a été saponifié par la potasse suivant les indications de Schuett, la solution a été acidulée, puis agitée avec de l'éther acétique. L'éther acétique a été lavé à l'eau, puis séché dans le vide. Le résidu brun séché à 105° était plus difficilement soluble dans l'eau que la matière tannante primitive. Son analyse a donné :

I. — Substance employée : 0,2617 gr., CO^2 : 0,5846 gr., H^2O : 0,1287 gr.

$$C = 60,92\ \% \qquad H = 5,501\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,1800 gr., CO^2 : 0,4069 gr., H^2O : 0,1006 gr.

$$C = 61,65\ \%\qquad H = 6,252\ \%.$$

Le produit obtenu n'est donc pas homogène. La formule $(C^{30}H^{28}O^{11})^2$ exigerait 63,83 % de carbone et 4,96 % d'hydrogène. Il est curieux de constater que la réduction de la matière tannante du québracho fournit un corps qui correspond à cette formule. Ce corps sera décrit par la suite.

Préparation du dérivé benzoylé. — On a dissous 10 grammes de matière tannante dans 40 grammes de pyridine et l'on a ajouté un grand excès de chlorure de benzoyle. Après 2 heures de chauffage, le benzoate a été précipité en versant le produit de la réaction dans l'eau. Le produit blanc a été lavé par ébullition avec de l'eau, puis avec de l'alcool, enfin, il a été purifié par trois dissolutions dans l'acétone suivies de précipitations par un grand volume d'éther. Le produit blanc séché brunit à 200° et se décompose complètement à 215°. Son analyse a donné :

I. — Substance employée : 0,2225 gr., CO^2 : 0,5962, H^2O : 0,0822 gr.

$$C = 73,07\ \%\qquad H = 4,13\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,2518 gr., CO^2 : 0,6733 gr., H^2O : 0,0972 gr.

$$C = 72,93\ \%\qquad H = 4,31\ \%.$$

Le dérivé hexabenzoylé obtenu par Schuett au moyen de la matière tannante du quinquina lui a donné :

$$C = 72,73\ \%\qquad H = 4,38\ \%.$$

Poids moléculaire. — Déterminé par l'abaissement du point de congélation de la benzine pure ; 0,4013 gr. de substance dissoute dans 11,896 gr. de benzine abaissent cette température de 0°075. Le poids moléculaire correspondant à cet abaissement est 2295. Un second essai fait avec 0,3426 gr. de substance et 14 308 gr. de benzine a donné un abaissement de 0°,045 correspondant au poids moléculaire 2362. La formule $[C^{30}H^{22}O^{11}(C^6H^5CO)^6]^2$ correspond au poids moléculaire 2 376.

Bromuration. — La matière tannante du québracho peut être bromurée par simple précipitation de sa solution aqueuse au moyen de l'eau de brome. Le précipité formé a été agité avec un peu de brome puis l'halogène libre a été éliminé par un lavage abondant au sulfure de carbone. On doit opérer à l'abri de l'air, dans une atmosphère de gaz carbonique, car le produit bromé encore humide est extrêmement sensible à l'action de l'air. Une forte insolation amène aussi sa décomposition. Schuett a trouvé que son acide quinotannique pentabromé renfermait 41,71 % de brome tandis que deux analyses nous ont donné :

56,64 % et 56,41 % de brome.

Action du formaldéhyde. — En présence de l'acide chlorhydrique concentré, le tanin et les autres matières tannantes se condensent avec le formaldéhyde pour donner des produits qui sont peut-être analogues à l'acide méthylène digallique qui résulte de l'action du formaldéhyde sur l'acide gallique. Certains de ces produits sont employés en pharmacie. Nous avons essayé de préparer un produit semblable au moyen de l'acide québrachotannique, mais le corps obtenu ne semble pas être défini. La solution aqueuse de matière tannante a été additionnée d'acide chlorhydrique concentré et de formaldéhyde en solution, puis abandonnée pendant deux jours. Il se sépare un corps fortement coloré en brun rouge qui a été traité par l'eau bouillante, puis séché. Ce corps est extrêmement résistant à l'action des acides; nous n'avons pas pu trouver de dissolvant permettant de le purifier.

Son analyse a donné :

I. — Substance employée : 0,1968 gr., CO^2 : 0,4413 gr., H^2O : 0,0986 gr.

$$C = 61,15\ \%\qquad H = 5,60\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,3205 gr., CO^2 : 0,7154 gr., H^2O : 0,1599 gr.

$$C = 60,88\ \%\qquad H = 5,58\ \%.$$

Réduction. — Nous avons essayé de réduire la matière tannante du québracho en opérant comme il suit : la dissolution aqueuse de ce corps a été fortement agitée avec un grand excès d'amalgame de sodium à 5 %. La liqueur filtrée a été ensuite acidulée par l'acide phosphorique et agitée avec de l'éther acétique. Dès qu'on acidule la liqueur rouge, il se forme un précipité brun clair qui se dissout aussitôt dans l'éther acétique. Cette solution a été lavée à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et évaporée dans le vide. Le résidu coloré en brun, qui est un peu moins soluble dans l'eau que la matière tannante primitive (comme le produit régénéré du dérivé acétylé) précipite la solution de gélatine et donne avec le chlorure ferrique une coloration verte.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

I. — Substance employée : 0,4327 gr., CO^2 : 1,0195 gr., H^2O : 0,1931 gr.

$$C = 63,61\ \%\qquad H = 4,99\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,2053 gr., CO^2 : 0,4771 gr., H^2O : 0,0921 gr.

$$C = 63,38\ \%\qquad H = 5,0118\ \%.$$

Ces chiffres concordent bien avec ceux que Schuett a trouvés pour la matière tannante régénérée de son acide acétyl-quinotannique :

$$C = 63,83\ \%\qquad H = 4,96\ \%.$$

La formule brute à attribuer à notre produit serait donc $(C^{30}H^{28}O^{11})^2$. D'autres essais de réduction faits par des moyens différents n'ont donné aucun résultat. Le liquide jaunâtre obtenu par distillation avec de la poudre de zinc contient du gaïacol. Ce même corps se forme pendant la distillation sèche.

Nous avons vainement cherché à scinder la molécule d'acide québrachotannique en l'hydrolysant au moyen des alcalis ou des acides (KOH à 10 et 20 %, H^2SO^4 à 10 %, HCl à 20 %). Les essais d'oxydation par l'eau oxygénée à 10 %, les permanganates de potassium et de calcium n'ont jamais donné que des phlobaphènes, nous n'avons pu obtenir de produit de décomposition cristallisé.

La détermination des groupes méthoxyle nous a conduit à admettre l'existence de deux de ces groupes dans la matière tannante du québracho. Cette détermination, effectuée au moyen de l'appareil de Decker, a fourni les chiffres suivants : 0,1236 gr. de substance ont fourni par décomposition 0,0476 gr. d'iodure d'argent correspondant à 7,054 % de méthoxyle. D'après la proportion :

$$\frac{C^{43}H^{50}O^{20}}{x \cdot CH^3O} = \frac{100}{7,054}$$

on calcule $x = 2,016$. La matière tannante du québracho posséderait donc la formule :

$$[C^{41}H^{44}H^{18}(O \cdot CH^3)^2].$$

Il est surprenant de voir que la matière tannante primitive $[C^{43}H^{30}O^{20}]^2$ apparaît dans ses dérivés comme un corps possédant la formule empirique $[C^{30}H^{28}O^{11}]^2$. Dans les travaux antérieurs, les différences de ce genre ont été généralement attribuées à la scission d'une molécule d'hydrate de carbone combinée à la matière tannante à la façon d'un glucoside. Mais il n'existe pas de preuve exacte de cette hypothèse et nous ne sommes pas en situation de fournir une explication quelconque de ce phénomène.

Rouge de québracho. — Ce produit qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau à extrait alcoolique obtenu au cours de la préparation de la matière tannante est un phlobaphène. Il a été purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, puis séché.

Son analyse a donné :

I. — Substance employée : 0,1724 gr., CO^2 : 0,3909 gr., H^2O : 0,0889 gr.

$$C = 61,84\ \% \qquad H = 5,77\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,2071 gr., CO^2 : 0,4748 gr., H^2O : 0,1002 gr.

$$C = 62,53\ \% \qquad H = 5,41\ \%.$$

Ce rouge de québracho diffère par sa composition élémentaire du rouge de quinquina préparé par Schuett. Mais il est vraisemblable que les deux produits ne sont pas définis.

2. *Matière tannante du maletto.*

La matière tannante contenue dans l'écorce de *maletto* a été obtenue comme celle du québracho en extrayant l'écorce finement pulvérisée par l'alcool à 96 %.

Ses réactions sont absolument les mêmes que celles de la matière tannante qui vient d'être décrite. Ce fait et les résultats fournis par l'analyse élémentaire nous permettent de croire que les matières tannantes du québracho et du maletto sont identiques.

I. — Substance employée : 0,1382 gr., CO^2, 0,2961 gr., H^2O, 0,0701 gr.

$$C = 58,53\ \% \qquad H = 5,69\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,1500 gr., CO^2, 0,3190 gr., H^2O, 0,0748 gr.

$$C = 58,01\ \% \qquad H = 5,57\ \%.$$

Ces nombres concordent bien avec ceux que l'on a trouvés pour les matières tannantes du québracho et du quinquina et avec la formule $(C^{43}H^{50}O^{20})^2$.

3. *Matière tannante du thé.*

Pour obtenir ce tanin, nous avons d'abord complètement extrait par le chloroforme, dans l'appareil de Bitter, du thé noir finement pulvérisé. Nous avons préparé ensuite un extrait alcoolique qui a servi à obtenir la matière tannante en employant le procédé connu. Nous avons ainsi obtenu une poudre presque blanche dont la solution aqueuse précipite la gélatine et se colore en vert par le perchlorure de fer. Le sel de plomb est jaune clair et le sel de baryte brun. L'analyse élémentaire donne :

Substance employée : 0,2013 gr., CO^2, 0,4029 gr., H^2O, 0,0909 gr.

$$C = 54,6\ \% \qquad H = 5,05\ \%.$$

La formule la plus simple correspondant à cette composition est $C^9H^{10}O^5$. Si l'on néglige la précipitation par le plomb au cours de la préparation et que l'on évapore directement l'extrait alcoolique dans le vide, puis que l'on précipite le sirop résiduel par l'éther absolu, on obtient un produit qui semble

complètement analogue au précédent si l'on en juge d'après ses réactions. Cependant, l'analyse élémentaire fournit des résultats très différents :

I. — Substance employée : 0,1974 gr., CO^2, 0,3416 gr., H^2O, 0,1025 gr.

$$C = 47,2\ \%\qquad H = 5,8\ \%.$$

II. — Substance employée : 0,2075 gr., CO^2, 0,3532 gr., H^2O, 0,0988 gr.

$$C = 46,2\ \%\qquad H = 5,3\ \%.$$

Les résultats moyens correspondent à la formule brute $C^{13}H^{19}O^{10}$. Nous n'avons pu établir si le tanin du thé présente ou non une analogie avec les acides cafétannique et chlorogénique contenus dans le café. Nos rendements en tanin de thé étaient très faibles.

4. *Matière tannante du sumac.*

Le tanin du sumac que l'on trouve dans le commerce sous forme d'une poudre fine a été examiné autrefois par Lœwe (1). Cet auteur a conclu de ses essais que cette matière tannante est identique avec le tanin proprement dit.

Cependant, la matière tannante du sumac possède une origine complètement différente de celle de la noix de galle ; l'une est un produit pathologique tandis que l'existence de la matière tannante du sumac dans les feuilles est normale et d'ordre physiologique. Nous avons essayé de contrôler la façon de voir de Lœwe à l'aide de notre méthode de préparation. Après avoir complètement épuisé la matière première au moyen du chloroforme, nous avons isolé la matière tannante par la méthode habituelle sous forme d'une poudre presque incolore. En général, elle donne les mêmes réactions que le tanin, cependant, l'eau de baryte fournit une intense précipitation *vert clair*, tandis que le tanin donne dans les mêmes conditions un précipité *vert foncé*. Il faut faire remarquer ici que la solution d'acide α-digallique de Schiff fournit un précipité bleu clair avec l'eau de baryte.

L'analyse élémentaire donne :

I. — Substance employée 0,2100 gr., CO^2, 0,3985 gr., H^2O, 0,0756 gr.

$$C = 51,86\ \%\qquad H = 4,024\ \%.$$

II. — Substance employée 0,1948 gr., CO^2, 0,3745 gr., H^2O, 0,0727 gr.

$$C = 52,41\ \%\qquad H = 4,18\ \%$$

$$(\textit{Tanin})\quad C = 52,17\ \%\qquad H = 3,106\ \%.$$

La matière tannante du sumac renferme donc plus d'hydrogène que le tanin. Les résultats analytiques qui précèdent correspondent à une formule simple $C^{16}H^{15}O^{10}$.

Mais la détermination des groupes méthoxyle conduit à doubler cette formule et à admettre la présence d'un groupe CH^3O. En effet, 0,2083 gr. de matière tannante ont donné 0,0452 gr. d'iodure d'argent correspondant à 5,799 % de méthoxyle.

De la proportion

$$\frac{C^{16}H^{15}O}{x\,.\,CH^3O} = \frac{100}{5,799}$$

on tire $x = 0,495$ gr., soit en chiffre rond $x = 0,5$ gr.

(Le présent travail a été effectué à l'Institut de chimie appliquée de Munich, à l'incitation du professeur A. Hilger).

Sur les divers procédés de fabrication du cuir artificiel.

Par **M. H. Sichling.**

(*Chemiker Zeitung*, p. 484, **1906**.)

On évaluait autrefois beaucoup plus qu'aujourd'hui la valeur d'un objet d'après la substance qui le constituait. Les progrès de l'activité industrielle, la concurrence augmentant avec l'extension du commerce, ont fait remplacer les matières premières coûteuses par d'autres plus économiques et artificielles. Et l'art des « imitations » est devenu une industrie. Presque tous les produits importants sont actuellement imités artificiellement. Et il s'agit de copie, de simili, lorsque par son aspect extérieur seul le produit fabriqué rappelle le produit naturel ; c'est ainsi qu'on remplace l'or et les métaux par la dorure ou le galvano, qu'on substitue aux bois rares d'habiles laqués. Mais si dans la substance même l'analogie se conserve, on parle de succédanés, de surrogats, tels sont le celluloïd pour l'ivoire, la laine, la soie, le lin artificiels.

(1) *Z.anal. Ch.*, XIV, p. 44 (**1875**).

Ces considérations générales sont vraies aussi pour le cuir. Il y a donc lieu de distinguer entre les imitations et les succédanés, entre les copies et le véritable cuir artificiel.

On a tenté d'employer la colle d'os, découverte au début du siècle dernier par le chimiste Robert de Paris, à la fabrication de chaussures sans couture. On recouvrait de gélatine une forme convenable ; on laissait sécher puis on plongeait dans un bain de tanin pour l'insolubiliser. D'après les mémoires du temps, on pouvait noircir ou colorer ce cuir.

C'est ensuite en Amérique et en Angleterre qu'on cherche à imiter le cuir. Joh. Gunby de New Kent Road, comté de Surrey, prit, en 1824, un brevet sur ce sujet. Il recouvrait des tissus de couches minces et successives de vernis et de colle. Après ponçage on laquait la surface.

La toile cirée fut d'abord préparée en imprégnant des tissus convenables de cire fondue suffisamment liquide. La toile cirée actuelle fut d'abord fabriquée par Crocket à Newark, en 1849, puis par la Leather Cloth C° à West Ham (Essex). La fabrication était exclusivement mécanique. On recouvrait de longues bandes de coton d'une laque grasse. Après dessiccation on enlevait l'excès de laque au moyen de meules de pierre ponce. On répétait quatre ou six fois la charge de laque et le ponçage. Puis on peignait et couvrait avec un vernis au copal. Enfin on donnait un grain analogue à celui du cuir par impression. Aujourd'hui on procède encore de même, mais les préparations à base de caoutchouc, la colle de caoutchouc, qui est une dissolution sulfocarbonique, prennent toujours plus d'importance. Naturellement toute la partie mécanique a été beaucoup perfectionnée. La désignation qui conviendrait le mieux aux produits actuels serait sans conteste celle de « toiles laquées ».

Thomas Hancock, en 1824, recouvrait la fibre de caoutchouc trituré chaud « native elastic liquid gum », comme il l'appellait, et produisait ainsi un produit imperméable analogue aux tissus ordinaires. D'après un autre brevet de cet auteur on peut imprégner les tissus d'une dissolution de caoutchouc dans l'essence de térébenthine ou dans le goudron. Les produits ainsi obtenus étaient employés pour la fabrication des semelles, des seaux, des conduites à eau, des toitures et des sacs pour la farine ou les céréales. Les étoffes caoutchoutées américaines sont importées chez nous depuis 55 ans et sont aussi fabriquées en Europe. Les étoffes caoutchoutées de bonne qualité peuvent être pliées nettement sans qu'il reste une marque ; leurs qualités, qui permettent de les employer aux buts les plus divers, sont dues au caoutchouc. L'étoffe de coton fortement tendue est recouverte mécaniquement et régulièrement d'une colle de caoutchouc au pétrole. Avant dessiccation complète on saupoudre de magnésie, d'oxyde de zinc, de talc, de blanc de plomb ou d'autres produits minéraux. Ainsi préparée, la surface est apte à recevoir une ou plusieurs couches de vernis, suivant la qualité, après dessiccation complète et ménagée. Enfin on donne un grain à la surface au moyen de meules chaudes. Par un traitement mécanique on peut arriver ainsi à s'y méprendre à l'aspect du cuir. On a fait beaucoup d'essais, notamment en Angleterre et en Amérique, pour perfectionner la fabrication des toiles cirées et caoutchoutées ; il existe nombre de brevets sur la matière, le desideratum des chercheurs ayant toujours été un produit qui puisse remplacer le cuir des chaussures. On n'y est cependant pas parvenu ; l'imperméabilité de ces tissus est trop grande et provoque rapidement une sensation exagérée de chaleur.

D'après Moseley de Manchester (D. R. P. 49653) on réunit à l'aide du métier à tisser des couches de tissu et de fils parallèles par collage avec des solutions de caoutchouc et de résine. L'étoffe ainsi obtenue doit pouvoir être employée pour la fabrication des harnais, des courroies de transmission, des hâvre sacs, des cartouchières, des fourreaux de sabre et des casques. A. A. Blanchy de Londres, vulcanise un mélange d'huile de lin oxydée, de caoutchouc et d'asphalte de la Trinité et prépare ainsi une sorte d'ébonite qu'on redissout dans du naphte. L'étoffe est traitée d'abord au caoutchouc puis recouverte de cette composition. Elle doit être appropriée à la confection de récipients pour acides et comme substitut du cuir pour les soupapes, les bandages et les courroies.

Le cuir liège de M. Horeau est préparé en passant une très mince couche de caoutchouc sur des blocs de liège et en couvrant ensuite avec un textile de façon à obtenir une sorte de tissu. Il se distingue notamment par son poids spécifique très faible. Une semelle en cuir liège flotte sur l'eau et l'humidité ne peut la traverser.

La Pantasote Leather C°, à Passaic (New-Jersey) agglomère des toiles d'épaisseur variable avec du caoutchouc et soumet ensuite le tout à une pression convenable (D. R. P. 68560). Klein, à Pesth (D. R. P. 28887) imprègne les deux faces de feuilles de carton avec une laque grasse noire chaude et en fabrique des coffres de voyage, des sacs à main, etc.

Jusqu'ici nous avons parlé des méthodes basées sur l'absorption par un tissu d'une masse élastique et imperméable de vernis ou de caoutchouc. Mais on a depuis longtemps aggloméré les divers produits fibreux (coton, bois, déchets de cuir) avec des matières variées.

Bauer, Bonard et Ancel à Paris, dénomment cuir végétal un produit constitué essentiellement de coton et de caoutchouc vulcanisé mais renfermant aussi des proportions notables d'oxydes de zinc et d'antimoine et de colcothar.

En 1851, à Absington, dans l'état de Massachussett, on installait un moulin pour réduire en poudre les déchets de cuir et les résidus des ateliers de cordonnerie et de corroyage. On mélangeait cette poudre à des gommes et à d'autres substances et on transformait par compression ce produit en plaques de 1 millimètre d'épaisseur. Le procédé de Webley à Birmingham est analogue. Sören Sörensen de Copenhague (D. R. P. 1694) indique un procédé suivant lequel on mélange intimement de la poudre de cuir, de la colle de caoutchouc et de l'eau ammoniacale, puis on comprime. Roulleau (D. R. P. 109846) prépare aussi une pâte avec de la colle de caoutchouc et des déchets de cuir ; il a inventé une machine pour recouvrir d'une façon continue et sur les deux faces des bandes de toile avec ce produit. E. Sinn de Waldshut (D. R. P. 6872) imprègne du coton, de l'étoupe, de la charpie et aussi des déchets de cuir avec un agglutinant convenable, flexible et imperméable à l'eau, dissous dans un liquide volatil tel que le sulfure de carbone. La chaudière dans laquelle s'effectue le mélange intime des matières est

construite de telle sorte que l'excès de dissolvant distille continuellement et rentre dans la fabrication. J. Brunswick-Barton de Cleveland applique par pression sur des tissus de lin et de jute une masse obtenue avec un mélange de vernis et de poudre de cuir et utilise la toile obtenue pour fabriquer des semelles ou des toitures.

En passant maintenant aux produits obtenus avec des matières non fibreuses mais poreuses, nous arrivons à l'industrie du linoléum. Avant Walton, qui entreprit cette fabrication en 1860, on avait lancé dans le commerce quelques produits analogues tels que le kamptulikon. L'huile de lin préalablement oxydée, joue un rôle important dans cette fabrication. L'oxydation, qu'on pousse, en général, jusqu'à la production de linoxyne n'est pas effectuée en une fois mais peu à peu, et il existe un grand nombre de brevets relatifs à cette oxydation. La linoxyne est mélangée et fondue avec de la poudre de liège, de la résine et des couleurs minérales. On colle ensuite par compression et à une température de 140°-150° la masse pâteuse de couverture ainsi obtenue sur un tissu de support recouvert de plusieurs couches de vernis. Puis on effectue avec beaucoup de soin la dessiccation. L'ornementation de la masse de couverture, souvent très artistique, s'effectue exclusivement par des machines. Le lincrusta Walton, utilisé comme tapis, est comprimé comme les anciens tapis de cuir et rendu spécialement imperméable. Comme support on peut employer non seulement des tissus mais encore des tôles, des toiles métalliques, etc.

Ce n'est que vers 1870 qu'on a commencé à employer un peu en grand la gélatine animale comme agglomérant des matières fibreuses. D'après Muratoris on plonge des tissus de coton dans une solution chaude de colle qu'on rend insoluble ensuite par passage dans un bain d'alun, ce qui constitue un vrai tannage. Le produit doit pouvoir s'appliquer à la confection de chaussures, de courroies de transmission, etc. En 1879, Stierlin de Paris prit des brevets (D. R. P. 9140) pour la fabrication de cuir artificiel. Le cuir Stierlin est obtenu au moyen de tissu dont les fibres sont imprégnées de colle puis tannées. La colle employée est préalablement soumise à l'action d'un tan qui doit la rendre analogue au cuir, cette substance est donc un produit tanné. Larsen et Mörck procèdent d'une façon analogue. Fell (D. R. P. 23492) imprègne les fibres de gélatine chromée qu'il insolubilise par solarisation et qu'il soumet ensuite à l'action de matières tannantes végétales. Vers 1870, Kellog traitait le cuir avec de la cellulose fibreuse par la vapeur dans un moulin à cylindres et passait ensuite la masse à la machine à papier. Hawthor, Micklewood, Friend et Rabey procèdent de façon analogue. Friedrich Bœgel, de Partenstein (D. R. P. 70191) réduit le cuir en charpie, puis le manufacture comme le papier de bois et le tanne avec une matière tannante végétale additionnée de 2 à 5 $^0/_0$ d'acétate d'alumine. J. J. Hyatt fabrique des boutons, des manches de couteaux, etc., en comprimant à 120° des déchets de cuir dégraissés. D'après Bernhard Schaller (D. R. P. 81981) on obtient une masse aussi dure que la corne ou l'ivoire et pouvant servir à la fabrication de billes de billard, etc., en comprimant, dans des moules permettant l'admission d'eau, des déchets de cuir à moitié tanné. La Fosslitsch Leather C° à Lynn (U. S. A.) traite les déchets de cuir dans une batteuse analogue à celles qui servent pour le coton brut, pour effilocher les fibres de la surface. Par compression subséquente et addition d'un agglomérant, il se produit un feutrage de ces fibres. D'après Koch et C° (D. R. P. 127683) on répartit du cuir divisé sur une toile sans fin. On mouille puis on imprègne d'une colle et on agglomère sous des meules desséchantes et pesantes de façon à obtenir un produit dur, solide et élastique avec lequel on fabrique d'excellentes semelles.

On ne compte plus les essais qui ont été faits pour obtenir, par l'intervention de divers procédés chimiques, des masses pouvant se travailler comme le papier à partir de la cellulose, de la laine et du cuir. Glatz (D. R. P. 24177) transforme la laine, le feutre et l'ouate en masses élastiques, cornées, susceptibles d'être tannées, par action de solutions très concentrées de soude. Le « fibroleum » est obtenu également par action de solutions très concentrées de soude sur les peaux ; avec la machine à papier on transforme le produit en plaques. Gautier (D. R. P. 140424) amollit les peaux longuement dans de l'eau de chaux puis les mélange à du sulfate de zinc et dessèche en comprimant. C'est probablement le sulfate basique de zinc qui agit comme agglomérant.

On a utilisé suivant trois méthodes différentes la cellulose pour l'industrie du cuir artificiel.

1° Par transformation en parchemin. Dans ce groupe, il faut citer la fibre « vulkan » obtenue par action d'une solution de chlorure de zinc, après addition de matières colorantes à la pâte, et compression subséquente. La fibre « vulcan » est livrée en deux qualités, l'une dure, l'autre flexible ; cette dernière remplace le cuir pour les anneaux et les soupapes. G. S. et C. Falkenstein, de Philadelphie (D. R. P. 126614 et 143007) transforment la surface d'un tissu, par passage dans un bain acide, en parchemin, par compression ils collent un second tissu sur cette surface ; le produit obtenu est flexible;

2° Sous forme de celluloïd, en lui mélangeant des corps propres à diminuer son aspect corné et son inflammabilité : tel est le « pegamoïd, » mélange de nitrocellulose, de camphre et d'amiante. On obtient du cuir artificiel en imprégnant un tissu de pegamoïd ou en recouvrant une de ses faces. On peut employer pour cette fabrication les tissus les plus divers, le cuir artificiel ainsi obtenu est imperméable à l'eau, lavable au savon et peut même supporter l'action de la vapeur. Il est utilisé pour fabriquer des tapis ;

3° Sous forme de viscose, le xanthogénate de cellulose, obtenu par action du sulfure de carbone sur l'hydrocellulose. Gewaert-Naert (D. R. P. 127422) imprègne les tissus de solution de viscose et en précipite ensuite la cellulose par vaporisage.

Enfin signalons qu'on emploie beaucoup les papiers et cartons de cuir ; par impression d'un grain, coloration convenable et laquage, on imite toutes les sortes de cuir. On obtient les celluloses pour papier de cuir, les celluloses brunes, les celluloses de lignite en soumettant le bois à la vapeur sous pression.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 mars. — Sur quelques détails du spectrohéliographe. Note de M. Deslandres.

— Nouvelle contribution à l'étude des mouches piquantes de l'Afrique intertropicale. Note de M. Laveran.

— Sur la déshydratation directe du diméthyl-isopropylcarbinol. Note de M. Louis Henry.

Pour obtenir le tétraméthyléthylène, l'auteur a déshydraté le diméthylisopropylcarbinol

$$(H^3C)^2 - C : C - (CH)^2$$
$$| $$
$$OH$$

par l'anhydride acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. La déshydratation a donné du méthylisopropyléthylène et du tétraméthyléthylène. Le même résultat s'obtient en déshydratant indirectement le diméthylisopropylcarbinol, c'est-à-dire au moyen de ses éthers haloïdes. L'alcool pinacolique secondaire de Friedel par élimination des hydracides halogénés des éthers haloïdes donne naissance aux mêmes hydrocarbures.

— M. Tannery est élu membre libre en remplacement de feu M. Brouardel après trois tours de scrutins, par 34 suffrages, M. Carpentier en avait obtenu 31.

— Nouveaux résultats obtenus dans la recherche et le dosage du formène. Note de M. Nestor Gréhant.

Grâce à une modification apportée à son appareil de dosage du formène, M. Gréhant obtient un dosage exact de ce gaz.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de M. François-Joseph Herrgott, correspondant de l'Académie pour la section de Médecine et Chirurgie, décédé le 4 mars, à Nancy, dans sa 93e année. Il signale parmi les pièces imprimées de la Correspondonce : 1° Trois fascicules de l'ouvrage intitulé : « Les grottes de Grimaldi (Baoussi-Roussé) ; 2° Les deux premiers fascicules de la Revue de l'Electrochimie et de l'Electrométallurgie.

— Sur une nouvelle Comète. Note de M. Giacobini.

— Sur les déformations élastiques qui laissent invariables les longueurs d'une triple infinité de lignes directes. Note de M. C. Kœnigs.

— Sur les ondes de choc et combustion. Stabilité de l'onde explosive. Note de MM. Crussard et Jouguet.

— Conditions de formation des centres électrisés de faible mobilité dans les gaz. Note de M. Maurice de Broglie.

— Contribution à l'étude de l'image lente photographique. Note de M. Eug. Demole.

— Sur une méthode exacte de séparation de l'ammoniaque et de la monométhylamine. Note de M. Maurice François.

La séparation se fait au moyen de l'oxyde jaune de mercure qui absorbe l'ammoniaque et ne réagit pas sur la monométhylamine. On peut opérer par voie sèche ou par voie humide. Cette méthode peut servir à purifier d'ammoniaque la diméthyl et la triméthylamine, la mono, la di et la triéthylamine.

— Sur la constitution des azoïques dérivés du benzoylacétate d'éthyle. Note de M. Wahl.

Suivant les conditions de l'expérience et les proportions relatives des deux composants, on obtient des composés différents, lorsqu'on fait agir la phénylhydrazine sur le benzoylglyoxylate d'éthyle. Quand on opère à froid avec des quantités équimoléculaires des deux produits, on obtient deux corps. L'un fondant à 67-68° est la monophénylhydrazone, l'autre fusible à 169-170° est la 1.3-diphényl 4-phénylhydrazopyrazolone 5 déjà décrite par Streiling. On peut préparer directement la monophénylhydrazone en faisant agir avec précaution 1 molécule de phénylhydrazine sur l'éther benzoylglyoxylique au sein de l'acide acétique glacial à froid. Au contraire, avec 2 molécules de phénylhydrazine et en milieu acétique bouillant, on obtient le second corps fondant à 169-170°.

La monophénylhydrazone est identique avec le benzène azobenzoylacétate d'éthyle qui se prépare en faisant agir le diazobenzène sur le benzoylacétate d'éthyle.

— Sur les cétones β-chloréthylées et vinylées. Fixation des dérivés sodés. Note de MM. E.-E. Blaise et Maire.

La double liaison des acétones vinylées fixe aisément les dérivés sodés organiques. Mais en raison de l'alcalinité qui se produit dans la liqueur une partie de l'acétone vinylée est polymérisée. Il vaut mieux faire réagir les dérivés sodés sur les cétones β-chloréthylées correspondantes. Ainsi, avec la β-chloréthyl éthylcétone on obtient l'octanedione 2.6-méthyloate d'éthyle. Avec l'acétyl acétone sodée, il se forme l'éthylone-3-octanedione-2 : C. Cette tricétone est très stable. Ces polycétones se donnent facilement des dérives cycliques, quand on opère en présence de l'acide chlorhydrique en solution benzénique et en saturant l'acide chlorhydrique. La réaction du malonate d'éthyle sodé sur la β-chloréthyléthylacétone donne l'heptanone-5-oate d'éthyle-1-méthyloate d'éthyle-2. L'acide bibasique correspondant décomposé par la chaleur donne l'acide propionylbutyrique-γ. La cyclisation du propionylbutyrate d'éthyle donne la méthyldihydrorésorcine.

— Influence des sels de manganèse sur la fermentation alcoolique. Note de MM. E. Rayser et H. Marchand.

L'addition de sels de manganèse dans les moûts a donné, dans certaines expériences, une augmentation d'alcool atteignant quelquefois 3 $^0/_0$.

— Sur un nouveau glucoside hydrolysable par l'émulsine, la bakankosine, retiré des graines d'un *strychnos* de Madagascar. Note de MM. Em. Bourquelot et Hérissey.

La bakankosine est fournie par le strychnos Bakanko de Madagascar. C'est un glucoside hydrolysable par l'émulsine. Elle est cristallisée, dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée. Elle renferme de l'azote.

— Sur les particularités cytologiques du développement des celluloses mères du pollen des Nymphœa alba et Nuphar luteum. Note de MM. LUBIMENKO et MAIGE.

— Sur les caractères écologiques de la végétation dans la région occidentale de la Kabylie du Djurjura. Note de M. G. LAPIE.

— Sur un phénomène de pseudomorphose végétale analogue à la pseudomorphose des minéraux. Note de M. JACOBESCO.

— Sur une formation épineuse caractéristique des dernières vertèbres dorsales chez l'homme. Note de M. R. ROBINSON.

— Sur la tectonique du nord de Meurthe-et-Moselle. Note de MM. René NICKLÈS et Henry JOLY.

Séance du 18 mars. — M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE, DES BEAUX-ARTS ET DES CULTES adresse une ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Jules Tannery pour occuper la place d'académicien libre, laissée vacante par le décès de M. Brouardel.

— Sur une propriété de l'amalgame de Platine. Note de M. MOISSAN.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de platine à l'eau et du mercure métallique, il se forme par agitation une émulsion de consistance butyreuse très stable.

— Sur la cire du palmier Raphia Ruffia de Madagascar. Note de M. A. HALLER.

Cette cire contient un alcool qui semble en constituer la majeure partie. Cet alcool a pour formule $C^{20}H^{42}O$. Cependant il serait téméraire de considérer que le produit obtenu est composé par un corps unique, vu l'impossibilité d'obtenir un corps sur la pureté duquel on puisse compter.

— Sur l'existence de paramètres capables de caractériser les magmas d'une famille de roches éruptives. Note de M. Michel LÉVY.

— Les modifications introduites par l'état pathologique dans la destination immédiate des aliments azotés. Enseignements qui en résultent pour le déterminisme de la supériorité de la dépense énergétique qu'exige l'assimilation. Note de M. A. CHAUVEAU.

Cette note a pour but d'établir que les mutations chimiques que subit, dans l'organisme, la ration carnée, pour aboutir à sa destination immédiate dépensent plus d'oxygène, donc plus d'énergie, lorsque la protéine de cette ration se transforme en glucose, chez les diabétiques, que quand elle se change en graisse chez le sujet sain. Ainsi, les faits de l'état pathologique, s'enchaînant étroitement à ceux de l'état physiologique montrent, de concert avec ces derniers, la très grande importance des oxydations qui préparent les protéines alimentaires à leur emploi immédiat dans la formation du potentiel de réserve. Ils participent donc à la démonstration du déterminisme de la supériorité de la dépense énergétique attachée à l'assimilation des rations carnées. D'où un puissant renforcement donné à l'objection qu'oppose cette démonstration à l'introduction brute du principe des substitutions isodynames dans la théorie de l'alimentation.

— M. Edmond PERRIER présente à l'Académie un portrait de Lamarck.

— Le Prince Roland BONAPARTE fait hommage à l'Académie de plusieurs de ses publications.

— La Commission pour le Prix Lacaze est composée de MM. Chauveau, Bouchard, d'Arsonval, Roux, Giard, Laveran, Dasta.

— M. Moïse ADAD demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 11 février 1907. Ce pli contient un mémoire intitulé : « Théorie de la réfraction simple de la lumière et nouvelle considération sur les corps mous réfrigents.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : « Gœthe's Metamophose der Pflanzen Geschichte einer botanischen Hypothèse », par le Dr Adolph Hansen.

— Observations de la Comète Giacobini (1907 a) faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux. Note de M. Ernest ESCLANGON.

— Observations de la Comète Giacobini (1907 a) faites à l'observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,318 m. Note de MM. RAMBAUD et SY.

— Eléments de la Comète Giacobini. Note de M. Paul BRUCK.

— Observations de la Comète Giacobini (1907 a) faites à l'équatorial coudé de l'observatoire de Besançon. Note de M. CHOFARDET.

— Sur la nouvelle Comète Giacobini. Note de M. GIACOBINI.

— Sur les systèmes orthogonaux de fonctions. Note de M. Fréderic RIESZ.

— Sur les solutions juridiques des équations différentielles linéaires. Note de M. T. LALESCO.

— Sur le problème de Dirichlet. Note de M. H. LEBESGUE.

— Sur une surface du sixième ordre liée aux fonctions abéliennes de genre trois. Note de M. L. REMY.

— Sur les hélices considérées comme génératrices d'une surface. Note de M. G. BARRÉ.

— Sur la méthode des tropérimètres. Note de M. G. HILLERET.

— Sur les aéroplanes. Note de M. A. ETÉVÉ.

— Sur les ondes de choc et les combustions sphériques. Note de M. JOUGUET.

— Sur l'origine des spectres en séries. Note de M. W. RITZ.

— Sur l'ionisation des sulfates chromiques. Note de M. Albert COLSON.

En résumé, les variations cryoscopiques observées dans les expériences correspondent toujours à une hydrolyse ou à une concentration, c'est-à-dire qu'elles sont en rapport avec le nombre des molécules chimiques et non pas avec la conductivité des liqueurs.

— Sur les alliages de nickel et d'étain. Note de M. Em. VIGOUROUX.

Par action directe du nickel et de l'étain purs, on forme des alliages dont les teneurs respectives en étain sont : 73,64, 83,65 et 92,71 °/₀, le reste étant constitué uniquement par du nickel. Le premier possède la particularité d'être sonore comme certains bronzes ordinaires ; ils présentent tous les trois le caractère commun d'être non magnétiques (ce qui porte à croire que le nickel ne s'y trouve pas à l'état libre) et d'abandonner, sous l'action de l'acide azotique, un résidu métallique, d'apparence plus ou moins cristalline.

— Sur les arsénites et les arséniates de rubidium. Note de M. A. Bouchonnet,

Le métaarsénite ou rubidium est une poudre blanche anhydre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'arséniate monabasique cristallise en tables ou en aiguilles ; il est anhydre et est très soluble dans l'eau.

L'arséniate bibasique cristallise avec une molécule d'eau, il est déliquescent, chauffé au-dessus de 150°, il donne le pyroarséniate, au rouge sombre il se transforme en métaarséniate. L'arséniate tribasique cristallise en lamelles blanches très hygroscopiques, les cristaux contiennent 2 molécules d'eau.

— Action du p-p-tétraméthylaminobenzhydrol sur quelques dérivés méthyléniques. Note de M. R. Fosse.

Le p-p-tétraméthylbenzhydrol agit sur les éthers β-cétoniques, les β-dicétones, le malonate d'éthyle, en produisant 1 molécule d'eau, et une nouvelle série de corps dont la constitution peut être représentée d'assez nombreuses manières : 1° si l'oxhydride de l'hydrol s'empare de 1 atome d'hydrogène du groupement CH^2 du composé méthylénique en donnant 1 molécule d'eau, les deux restes de molécules se soudent carbone à carbone ; 2° si les éthers β-cétoniques et les β-dicétones réagissent œnoliquement, le radical de la base s'unit au radical électronégatif par l'intermédiaire de 1 atome d'oxygène ; 3° il en résulte encore de nouvelles constitutions si l'on admet pour l'hydrol lui-même des formes tautomères.

— Sur l'inégalité de résistance de l'amidon naturel et de l'amylose artificiel vis-à-vis de l'extrait d'orge. Note de MM. J. Wolf et A. Fernbach.

L'amylose, sous sa forme naturelle, se distingue de l'amylose artificiel par une résistance beaucoup plus grande à la saccharification par l'extrait d'orge.

— Influence de la fécondation sur les caractères des figues. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Sur le développement des pneumathodes des Palmiers et sur la véritable nature de ces organes. Note de M. C. L. Gatin.

— Sur le mode d'action de la xéphrosine. Note de M. Hanriot.

— Quelques conséquences de l'interpolation des principales expériences de M. Chauveau sur l'énergétique musculaire. Note de M. Ch. Henry.

— Changements morphologiques des cellules nerveuses survivant à la transplantation des ganglions nerveux. Note de MM. G. Marinesco et J. Minea.

— Locomotion des Gasteropodes. Note de MM. Raphael Duboix et Fred. Vlès.

— Sur un nouveau Lémurien sub-fossile de Madagascar. Note de M. Grandidier.

— Sur quelques constantes sismiques déduites du tremblement de terre du 4 avril 1904. Note de M. E. Oddone.

— M. Marcel Brillouin adresse une Note sur les Aéroplanes.

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une Note sur un nouvel uréomètre à mercure.

Séance du 25 mars. — M. le Président annonce à l'Académie que, en raison des fêtes de Pâques, la séance du lundi 1er avril, sera remise au mardi 2 avril.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que le tome CXLII des Comptes rendus (1er semestre 1906) est en distribution au Secrétariat.

— Le Président prononce une allocution à la suite des funérailles de M. Marcelin Berthelot.

— M. le Secrétaire perpétuel prononce aussi une allocution à l'occasion de la mort de M. Marcelin Berthelot.

— M. le Président dit ensuite quelques mots sur le colonel Laussedat, décédé, et rappelle le rôle important et patriotique rempli par ce savant lors de la délimitation de la frontière, à la suite de la guerre de 1870.

— Théorie approchée de l'écoulement sur un déversoir vertical en mince paroi, sans contraction latérale et à nappe libre. Note de M. J. Boussinesq.

— Contribution à l'étude de la phosphorescence. Note de M. Henri Becquerel.

Phosphorescence des sels d'uranium. L'abaissement de la température modifie considérablement les intensités des mouvements lumineux de périodes différentes qui constituent le phénomène de la phosphorescence. La netteté et la finesse des bandes que présentent, à basse température, les spectres d'émission par phosphorescence des sels d'uranium a permis de constater que les vibrations lumineuses de diverses bandes sont polarisées dans différentes directions. Cette diversité dans l'orientation de mouvements de périodes différentes qui pourraient appartenir à un même électron, offre un grand intérêt théorique.

— Phosphorescence de divers corps à la température de l'air liquide. Les sels d'urane sont les seuls qui ont présenté les phénomènes indiqués ci-dessus, les autres corps étudiés, plongés dans l'air liquide, ont manifesté principalement un affaiblissement plus ou moins notable des larges portions de spectre continu qui caractérisent leur émission par phosphorescence. Les corps examinés sont le rubis, un spath d'Islande manganésifère, divers platinocyanures, un cristal de chlorophane. Le phénomène est différent de celui qu'on observe en excitant par des rayons cathodiques le même corps refroidi ; dans ce dernier cas, la plupart des bandes d'émission s'affaiblissent, tandis que d'autres conservent une intensité notable.

Phosphorescence de diverses fluorines. Il semble que dans les fluorines il y ait, par l'effet soit de la lumière, soit des rayons cathodiques ou des rayons du radium, formation ou destruction dans les corps phosphorescents de composés dont le retour spontané à l'état primitif est la cause de la lumière émise.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le tome VII des « Annales de l'Observatoire astronomique magnétique et météorologique de Toulouse. »

— Sur une généralisation du mouvement de Poinsot. Note de M. Lecornu.

— Sur le coefficient de la résistance de l'air à adopter dans un projet d'aéroplane. Note de M. F. Ferber.

— Sur la polarisation rotatoire magnétique aux environs des bandes d'absorption. Pouvoir rotatoire magnétique des cristaux à la température de l'air liquide. Note de M. Jean Becquerel.

— Théorie du rayonnement des manchons à incandescence. Note de M. Foix.

Il résulte de cette Note que dans la fabrication des manchons à incandescence, l'oxyde de thorium est théoriquement inutile ; pratiquement, il est indispensable, car il sert de corps à l'oxyde de cérium dont le squelette, à l'état pur et sous une trop faible épaisseur, serait trop ramassé et trop fragile.

— Influence de la température ambiante sur l'intensité lumineuse d'une lampe à incandescence électrique. Note de MM. F. Laporte et R. Jouaust.

— Sur les cannelures supplémentaires des spectres produits par les réseaux parallèles. Note de M. Meslin.

— Sur le rôle et la nature de la décharge initiale (trait de feu) dans l'étincelle électrique. Note de M. G.-A. Hemsalech.

Dans le cas de l'étincelle de capacité, la décharge initiale constitue la première décharge du condensateur, tandis que dans le cas de l'étincelle de self-induction, la décharge initiale est constituée par une étincelle produite par la décharge des électrodes de la capacité desquelles elle dépend et elle sert uniquement à préparer le passage aux oscillations de la décharge du condensateur.

— Formation du gaz ammoniac à partir de ses éléments sous l'action de l'étincelle électrique, influence de la pression. Note de MM. E. Briner et E. Mettler.

Les quantités de gaz ammoniac formé au moyen d'un mélange d'azote et d'hydrogène ($Az^2 + 3H^2$) sont données par la relation $x = 100\left(1 - \frac{p}{p'}\right)$ où p et p' désignent respectivement les pressions initiale et finale ramenées à la même température. L'influence de la pression sur le rendement en gaz entre 20 millimètres et 800 millimètres de mercure, détermine un maximum vers une pression de 100 millimètres ; à cette pression, le rendement est de 0,17 gr. de gaz ammoniac par kilowatt-heure.

— Sur l'âge des terrains calcaires des environs d'Athènes. Note de M. Const A. Ktenas.

— M. Sopovici adresse une Note : « Sur deux systèmes d'équations différentielles aux intégrales réciproques ».

— M. Guillermo J. de Guillin Garcia adresse une Note : « Sur un nouveau mode de transmission de dessins et de photographies par le moyen de la télégraphie sans fil ».

— M. Slomnesco adresse une Note intitulée : « Rôle de l'aldéhyde dans la résinification ».

— M. L. Torres adresse une réclamation de priorité à propos d'une Note de M. Gabet.

Séance du 2 avril. — *Calcul de la contraction inférieure de la nappe sur un déversoir en mince* paroi et de hauteur modérée, à nappe libre, armé à sa partie supérieure d'une plaque horizontale rejetant vers l'amont les filets fluides inférieurs. Note de M. J. Boussinesq.

— M. Lœwy présente le *XVIII*e *Bulletin chronométrique de l'Observatoire de Besançon.*

— M. Ed.-El. Colin fait hommage à l'Académie du XVIe volume des *Observations météorologiques faites à Tananarive.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : L'*Observatoire de Tananarive* **(1889-1906)**; par Pierre Vregil.

— Sur une extension de la méthode de sommation de M. Borel. Note de M. Buhl.

— Sur la nature des corps retiré de certains alliages riches d'étain et de nickel. Note de M. Vigouroux.

Le composé nickel-étain le plus riche contiendrait ces deux métaux alliés dans les proportions respectives de 1 à 2. Cet alliage NiSn non magnétique et qui présente les propriétés d'un corps défini, paraît constituer le seul corps le plus chargé en étain susceptible d'être isolé de tout alliage présentant une teneur centésimale compris entre 66,76 et 100.

— Influence des sels de manganèse sur la fermentation alcoolique. Note de MM. E. Kayser et H. Marchand.

L'expérience démontre que la levure accoutumée préalablement aux sels de manganèse a conservé quelques-unes des propriétés acquises, la fermentation se déclare plus rapidement, il y a disparition plus grande de sucre, en relation directe avec une plus grande quantité d'alcool formée à mesure que la levure a été habituée à une dose plus élevée de sel de manganèse. L'acidité volatile diminue, il en est de même pour la glycérine. La dose optima du sel de manganèse à laquelle le ferment alcoolique doit être habituée varie nécessairement avec la race de lessive employée.

— Branchies rectales chez les larves de *Simulium damnosum.* Théob. Adaptation d'une larve de simulie à la vie dans les ruisseaux de l'Afrique équatoriale. Note de M. E. Roubaud.

— Sur l'activité néphro-poiétique du sang et du rein au cours des régénérations rénales. Note de MM. P. Carnot et A. Lelièvre.

Au cours des régénérations rénales il existe dans le sang circulant et plus abondamment encore, dans la glande régénérée un excitant de la prolifération cellulaire rénale capable de provoquer cette même prolifération chez des animaux neufs. Cette substance que l'on peut dénommer provisoirement néphro-poiétine, doit exister en faible quantité à l'état normal ; car le rein se régénère constamment.

— Sur l'évolution du carbone, de l'eau et en cendres, en fonction de l'âge chez les plantes. Note de M. J. Tribot.

— Sur quelques constantes sismiques déduites du tremblement de terre du 4 avril 1904. Note de M. E. Oddone.

— M J. Carlier adresse une Note sur un *Transformateur automatique de vitesse.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séances des 8 février et 8 mars 1907

M. Le Roy présente à titre de curiosité une cristallisation de sulfate de calcium en aiguilles, résultant de l'oxydation spontanée de bisulfite de chaux, réalisée par hasard dans une tourie abandonnée pendant de longues années en vidange. Remerciements.

Le Comité s'est beaucoup intéressé à la présentation faite sous les auspices de M. Le Roy, d'une curieuse machine à écrire dite duplicateur. On écrit au moyen d'un stylet sur un papier de bourre de soie paraffiné. L'encre traverse cette feuille aux endroits déchirés par le stylet, on peut obtenir rapidement un très grand nombre d'exemplaires d'un original écrit, soit à la main, soit à la machine à écrire. Une autre machine dite à copier permet d'obtenir 10 fois la reproduction d'un même document, par l'emploi d'un papier spécial glycériné.

Ces machines sont appelées à rendre de grands services dans le commerce et l'industrie et même dans les sociétés savantes pour la reproduction des rapports, croquis, etc.

CORRESPONDANCE

Clermont-Ferrand, le 5 avril 1907.

Monsieur le Docteur Quesneville,
Directeur du *Moniteur Scientifique*,
Rue de Buci, 12, Paris.

Nous lisons dans le numéro 782 du mois de février 1907 du *Moniteur Scientifique*, un article, signé E. Hartmann et F. Benker, dans lequel il est dit que l'appareil Kessler, pour la concentration de l'acide snlfurique, ne produit que de l'acide à 95 % de monohydraté, et ne peut obtenir des degrés plus élevés.

Cette assertion est absolument contraire aux faits, et comme elle pourrait nuire à l'appareil Kessler dans l'esprit des personnes imparfaitement documentées, qui la liraient dans votre journal si universellement estimé, et connaissant votre impartialité, nous venons vous prier de consigner notre protestation dans l'un des plus prochains numéros de votre journal.

L'appareil Kessler concentre couramment l'acide sulfurique à 95-96 % de monohydraté, en l'alimentant directement avec de l'acide à 52-53° Baumé, sans avoir à le concentrer au préalable à 60° Baumé dans des poêles en plomb. On peut obtenir facilement du 97 %, et avec des ouvriers consciencieux et attentifs, on arrive à produire du 98 % de monohydraté.

Lors de la fourniture, en 1898, de 3 appareils, et en 1903 de 6 appareils, par M. Kessler, au gouvernement anglais pour les Poudreries de l'Etat, celui-ci avait stipulé que l'acide concentré, provenant de la dénitration de l'acide nitrosulfurique ayant servi à la fabrication du coton poudre, aurait une densité de 1,842, ce qui a été obtenu.

L'acidité des vapeurs aqueuses s'échappant dans l'atmosphère est insignifiante, puisque les inspecteurs des usines de produits chimiques de la Grande-Bretagne constatent qu'il « maintient le caractère de l'appareil dans lequel l'acidité des gaz s'échappant dans l'atmosphère est réduite au minimum » (35e *Rapport annuel*, année 1898, p. 129).

Quant à la dépense de combustible, voici, traduits en français, les chiffres de production et de consommation d'une usine anglaise.

Acide alimentant l'appareil	48 Baumé
» concentré	65,9 Baumé
Production par jour.	9 100 kilog.
Coke brulé pour le gazogène	650 »
Houille brulée pour la vapeur	750 »

Ces chiffres se passent de commentaires.

Nous ne nous étendrons pas sur les avantages de l'appareil Kessler, le seul qui ne dégage aucune vapeur acide à l'extérieur, et qui ne peut en dégager par son principe même puisqu'une dépression de quelques centimètres d'eau est toujours maintenue à l'intérieur.

Veuillez agréer, Monsieur, nos sincères salutations.

J. Gazel.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-ET-UNIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIe — Ire PARTIE

Livraison 786 JUIN Année 1907

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par M. A. Granger.

I. — Développement et révélateurs.

Triamidobenzol et triamidotoluol. — MM. E. König et O. Stachlin [1] ont trouvé que le triamidobenzol et le triamidotoluol (obtenus à l'aide de l'azoïque de l'a-m-phénylènediamine ou de la m-toluylènediamine) peuvent développer énergiquement l'image latente sans alcali, en présence de sulfite seul. Le triamidotoluol surpasse le triamidobenzol en énergie développatrice et se comporte comme le diamidophénol. Tandis que le diamidophénol et la diamidorésorcine, qui sont employés tous deux jusqu'ici comme révélateurs fonctionnant sans alcalis, ne peuvent supporter aucune addition notable d'alcali sans voiler, les révélateurs dont nous nous occupons développent une solution alcaline sans voiler et fonctionnent avec énergie. Les solutions neutres se conservent bien, tandis que les solutions alcalines jaunissent.

On a remarqué que la p-toluylènediamine développe beaucoup mieux que la p-phénylènediamine et que la p-toluylènediamine développe moins bien que la p-xylylènediamine. De même les deux p-amidocrésols sont des révélateurs plus énergiques que le p-amidophénol, de sorte que l'on peut déduire de ces remarques la règle suivante : Le pouvoir développateur d'un dérivé benzoïque renfermant au moins deux groupements ayant la fonction révélatrice augmente d'importance quand on introduit des groupes CH^3 dans le noyau aromatique.

L'action d'un groupe CH^3 est particulièrement énergique quand celui-ci est en position ortho avec un hydroxyle.

Développement a l'aide de combinaisons des bases développatrices avec l'acide sulfureux [2]. — Les révélateurs basiques employés jusqu'ici en photographie sont utilisés le plus souvent à l'état de sels (chlorhydrate ou sulfate) et plus rarement à l'état de base, comme le paramidophénol.

L'emploi des bases présente pourtant sur celui des sels l'avantage d'éviter la formation des chlorures ou sulfates alcalins lors de l'addition d'un alcali pour constituer le bain révélateur. Les chlorures ou sulfates qui se trouvent ainsi dans la solution en notable quantité, diminuent beaucoup l'énergie révélatrice.

Si les substances révélatrices sont employées si rarement à l'état de bases, c'est par suite de leur trop facile altérabilité à l'air.

MM. Lumière et Seyewetz ont cherché à éviter cet inconvénient en essayant de former des combinaisons stables de ces bases avec l'acide sulfureux.

Cet acide se combine à l'alcali contenu dans le bain révélateur pour former du sulfite de soude qui entre, comme on le sait, dans la préparation de tout développateur.

Ils ont pu obtenir des combinaisons avec l'acide sulfureux et les bases révélatrices suivantes : paramidophénol, paraphénylènediamine, méthylparamidophénol.

On prépare ces composés soit par l'action de l'acide sulfureux gazeux sur les bases libres en suspension dans l'eau chaude (80°), soit en faisant cristalliser par refroidissement les solutions chaudes de ces bases dans le bisulfite de soude liquide commercial à 40 %.

(1) *Photographische Korrespondenz*, **1907**, XLIV, 562.
(2) Lumière et Seyewetz. — *Bulletin de la Société française de Photographie*, **1906**.

Dans certains cas, pour le méthylparamidophénol, par exemple, on peut préparer la combinaison en chauffant vers 80° un sel de méthylparamidophénol (sulfate) avec une solution de sulfite de soude anhydre additionnée d'environ 1/4 de son volume de bisulfite de soude.

Les principales propriétés de ces combinaisons sont les suivantes :

Combinaison d'acide sulfureux et de paramidophénol. — Cristaux blancs ayant une faible odeur d'acide sulfureux, ne brunissant pas à l'air à la longue comme le paramidophénol. Très peu solubles dans l'eau froide (solubilité 0,5 °/₀ à 15°), plus solubles à chaud. Ces cristaux se dissolvent facilement dans une solution chaude d'acide sulfureux et se déposent par refroidissement de la solution en petites paillettes blanches fondant à 184° (point de fusion du paramidophénol) avec abondant dégagement d'acide sulfureux.

Il ne s'agit pas d'un sulfite de paramidophénol, mais sans doute d'un composé d'addition qui correspond sensiblement à la formule :

$$10\left(C^6H^4\left\langle{}^{OH}_{AzH^2}\right.\right) + SO^3H^2$$

Combinaison de méthylparamidophénol et d'acide sulfureux. — Le méthylparamidophénol (dont le sulfate est connu sous le nom de métol) fixe plus facilement l'acide sulfureux que le paramidophénol.

Le composé obtenu est stable et ne présente pas l'odeur d'acide sulfureux comme celui que l'on prépare avec le paramidophénol. De plus, il est assez soluble dans l'eau froide (3-5 °/₀ à 15°) ce qui permet de l'utiliser directement comme révélateur, en présence de sulfite de soude, sans être obligé de le dissoudre dans un alcali.

Il se présente sous forme de petits cristaux blancs, inaltérables à l'air, fondant à la même température que le méthylparamidophénol, soit à 87°, en donnant un abondant dégagement d'acide sulfureux.

Il recristallise facilement dans une solution saturée d'acide sulfureux additionnée du tiers environ de son volume d'une solution saturée de sulfite de soude.

On n'a pas affaire à un sulfite, mais sans doute, comme avec le paramidophénol, à un produit d'addition qui correspondrait approximativement à la formule :

$$6\left(C^6H^4\left\langle{}^{OH}_{AzH(CH^3)}\right.\right) + SO^3H^2$$

Pour étudier la stabilité à l'air de ce corps, on a dosé l'acide sulfureux à divers intervalles de temps, en le conservant dans un flacon à moitié plein et bouché sommairement.

Voici le résultat de ces dosages :

SO^3H^2 °/₀	Teneur initiale	12,98
	Après 2 jours	12,6
	Après 6 jours	12,5
	Après 1 mois 1/2	11,5
	Après 3 mois	11,5

Ces résultats prouvent que ce composé est relativement stable et que, pratiquement, il peut être utilisé sans précautions spéciales.

Combinaison de paraphénylène et d'acide sulfureux. — Nous avons obtenu également avec la paraphénylènediamine et l'acide sulfureux un composé en petits cristaux blancs ayant une faible odeur d'acide sulfureux, très solubles dans l'eau froide (19,5 °/₀ à 15°), stables à l'air et fondant à 130° (la paraphénylène diamine fond à 147°) en dégageant une grande quantité d'acide sulfureux.

La teneur en acide sulfureux correspond à un composé d'addition ayant la formule suivante :

$$9\left(C^6H^4\left\langle{}^{AzH^2}_{AzH^2}\right.\right) + SO^3H^2$$

Propriétés révélatrices. — Les composés que nous venons de décrire ont des propriétés révélatrices comparables à celles des bases libres d'où ils dérivent. La solubilité dans l'eau du composé obtenu avec le méthylparamidophénol permet de constituer avec cette substance des révélateurs, après simple addition de sulfite de soude.

En résumé, le paramidophénol, le méthylparamidophénol, et la paraphénylène diamine peuvent donner des composés d'addition avec l'acide sulfureux.

Ces composés qui se comportent au développement comme les bases dont ils dérivent sont suf-

fisamment stables pratiquement pour qu'on puisse les conserver facilement sans altération notable à l'état solide, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'ici pour les bases (1).

Sulfite de métol. — A la suite des recherches que nous venons de citer, la Société Lumière a composé un révélateur lent au sulfite de métol qui donne de très bons résultats. Il renferme tous les éléments en une seule poudre qu'il suffit de dissoudre.

La durée du développement est d'environ une heure.

Les clichés sont doux et harmonieux.

Le bain peut être employé jusqu'à épuisement.

Le sulfite de métol fonctionne comme révélateur sans addition d'alcali en présence de sulfite de sodium seul. Comme ses solutions sont inaltérables, ce corps convient parfaitement au développement lent.

Diamidophénol. — Nous avons déjà entretenu nos lecteurs à diverses reprises du diamidophénol et, tout récemment, dans nos dernières revues, nous avons eu à parler du développement avec le diamidophénol en liqueur acide.

M. Balagny (2) a proposé, il y a quelques années, une formule que nous avons déjà indiquée dans une précédente revue :

Eau	175 centimètres cubes
Diamidophénol	1 gramme
Sulfite de soude anhydre	2 grammes
Bromure de potassium à 10 %	5 centimètres cubes
Bisulfite de soude liquide du commerce	5 »

Cette formule convient aux poses un peu courtes. Pour les instantanés, on peut ramener le bromure au 1/5 de la quantité indiquée, mais, même avec 5 centimètres cubes de bromure, la solution est trop énergique pour des clichés posés.

L'auteur indique, pour les épreuves posées, de préparer ainsi le bain :

I. — Liqueur bisulfitée

Eau	125 centimètres cubes
Sulfite de soude	20 grammes
Bisulfite de soude liquide.	75 centimètres cubes

On n'ajoute le bisulfite qu'après dissolution du sulfite dans l'eau.

II. — Bain révélateur

Eau	175 centimètres cubes
Diamidophénol	0,5 à 1 gramme
Liqueur bisulfitée	8 centimètres cubes
Bromure d'ammonium	10 »

On commence par verser la liqueur bisulfitée.

Ce mélange est projeté sur le négatif. Si l'image ne vient pas au bout de 4 à 5 minutes, on ajoute 2 centimètres cubes de liqueur bisulfitée, et on continue, si cela est nécessaire, les additions, sans dépasser 15 centimètres cubes en tout.

On a des clichés très doux avec la quantité la plus faible de diamidophénol, mais si l'on doit abandonner le cliché dans une cuvette horizontale sans venir l'agiter, il faut mieux forcer la dose de diamidophénol.

S'il s'agit de clichés à pose très longue, avec éclairage faible ou dur, donnant des oppositions considérables, on se servira d'une autre formule :

Eau	175 centimètres cubes
Diamidophénol	0,5 grammes
Liqueur bisulfitée	10 centimètres cubes
Bromure d'ammonium à 10 %	20 gouttes

Lorsqu'au lieu de développer des plaques négatives on applique le développement alcalin pour révéler les plaques positives au chlorure d'argent lavé, plaques pour tons chauds, on observe des accidents. Les blancs et les marges sont sales et maculés. On évite ces insuccès avec un révélateur acide, comme l'indique M. Balagny (3).

On commence par préparer une solution bisulfitée comme nous l'avons indiquée plus haut.

Pour développer, on prend :

Eau.	175 centimètres cubes
Diamidophénol.	0,5 grammes
Liqueur bisulfitée	8-10 centimètres cubes
Bromure d'ammonium à 10 %	10 »
Bisulfite liquide du commerce	5 »

(1) L'emploi de ces substances en photographie a été breveté.
(2) *Bulletin de la Société française de photographie*, **1907**, 124.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1906**, 393.

La formule est établie de manière à ce que le développement commence toujours en rouge plutôt marron, et à mesure du développement le ton change et vire à la teinte sépia recherchée. Si l'on commence trop en rouge, la projection se trouvera être finie et arrivée au bout du développement avant d'avoir quitté le rouge et, inversement, si l'on commence trop en noir, on n'aura aucune chance de regagner les tonalités rouge sépia. Toute la difficulté est de partir à temps, car si l'on peut, du rouge, aller à la teinte sépia, il est impossible du noir de retourner au rouge. Cette difficulté très grande avec les révélateurs alcalins est facilement vaincue avec les révélateurs acides et surtout avec le développement que nous venons d'indiquer.

Ce mode opératoire qui avait provoqué un certain nombre de discussions, vient d'être reconnu comme particulièrement avantageux, aussi, la Commission nommée par la Société française de photographie pour l'examiner, a-t-elle accordé à son auteur une médaille de vermeil (1).

Développement lent a la métoquinone. — M. Forestier (2) préconise le bain à la métoquinone, composé de la manière suivante :

A	Eau	6000
	Métoquinone	6
	Sulfite de soude	60
	Carbonate de soude	10
	Bromure de potassium	2

B	Eau	6000
	Métoquinone	2
	Fomosulfite	60
	Bromure de potassium	2

La formule A donne d'aussi bons résultats que B.

On peut, dans A, remplacer le carbonate de soude par 30 centimètres cubes d'acétone.

II. — Procédés positifs.

Papier au chlorure d'argent. — M. Forestier (3) a rappelé une formule assez ancienne indiquée par M. Thomas Sutton.

On fait une solution :

Eau de pluie	100 centimètres cubes
Sel de cuisine	6 grammes
Jus de citron fraichement exprimé	8-10 gouttes

Il est bon d'entamer le citron avec un couteau de bois ; le contact d'un couteau de fer amène la production de citrate de fer.

On filtre la solution et l'étend sur une feuille de papier, ou bien on la verse dans une cuvette dans laquelle le papier est plongé pendant 5 à 10 minutes. Le papier est ensuite suspendu et séché.

La solution se conserve peu de temps, tandis que le papier chloruré est inaltérable.

Pour sensibiliser le papier, on fait un bain avec :

Eau distillée	100 centimètres cubes
Azotate d'argent	12-15 grammes
Solution saturée d'acipe citrique	60-70 »

On filtre la solution et la verse dans une cuvette. Le papier est alors mis à flotter pendant 3 à 4 minutes en évitant les bulles d'air. Après dessiccation à l'air on expose sous un négatif à la lumière du jour. On surveille les progrès de l'impression à l'abri de la lumière solaire, mais on ne tire que jusqu'à l'apparition d'une image très faible.

Une fois tirée, on place l'épreuve sur une feuille de verre et verse en nappe unie de la solution d'acide gallique. L'image se renforce en une teinte rouge feu qui vire ensuite au noir. On arrête le développement quand l'image est franchement indiquée.

Le fixage se fait dans l'hyposulfite de soude à 12 °/0 pendant 15 minutes.

Quand on ne veut sensibiliser qu'une partie d'un papier on peut se servir d'un pinceau.

Le procédé ozobrome. — Ce procédé (4) permet de reproduire avec une simple épreuve au bromure ou au chlorobromure un grand nombre d'épreuves semblables sur papier au charbon.

Si, lors de la transformation d'une épreuve au gélatino-bromure immergée dans une solution de ferricyanure et de bromure de potassium, l'épreuve est en contact avec de la gélatine bichromatée, cette dernière devient insoluble. Le blanchiment de l'épreuve provoque une insolubilisation du papier au charbon dans les endroits correspondants aux noirs de l'épreuve au bromure.

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1906**, 396.
(2) *La Photographie*, juin et juillet **1906**.
(3) *La Photographie*, mars **1906**.
(4) L. Löbel. — *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1907**, 41 et Manly, **1906**, 411.

La solution nécessaire est formée de :

Bichromate de potassium	6,5 grammes
Ferricyanure de potassium	6,5 »
Bromure de potassium.	6.5 »
Alun ordinaire	3,5 »
Acide citrique.	1 »
Eau en quantité suffisante pour faire	1 litre

L'épreuve que l'on veut utiliser est d'abord trempée dans du formol à 10 % pendant 5 minutes, puis lavée 10 minutes.

On trempe ensuite une feuille de papier au charbon dans la solution ci-dessus jusqu'à ce que le papier n'ait plus de tendance à se rouler, ce qui demande 1 à 2 minutes, en évitant les bulles d'air. En même temps on trempe l'épreuve au bromure dans l'eau. On introduit ensuite le papier au charbon dans la cuvette à eau et on le met en contact avec l'épreuve (couche contre couche) et l'on retire le tout très vivement. On applique les deux feuilles réunies sur une glace, et presse à la raclette en évitant tout glissement. On met ensuite de côté, de 15 à 30 minutes. La réaction se produit entre les couches pendant ce temps.

1° On trempe ensuite les feuilles dans l'eau froide et, au bout de quelques minutes, l'épreuve au bromure peut se détacher et être développée.

L'épreuve au gélatino-bromure qui a servi est remise dans un bain révélateur quelconque où elle reprend son aspect primitif. Elle peut resservir à nouveau.

2° Si l'on veut sacrifier l'épreuve au gélatino-bromure, on place les deux feuilles en contact dans de l'eau à 40°. Le support du papier au charbon peut alors être enlevé. La gélatine pigmentée adhère à l'épreuve au bromure ; on peut la développer sans transfert en agitant dans l'eau chaude. On a une image pigmentaire sur une autre image partiellement ou entièrement blanchie.

III. — Fixage et fixateurs.

Fixateurs. — L'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation vient de lancer sur le marché un fixateur dont les avantages sont très appréciables, Une solution de sel, du volume de 1 000 centimètres cubes,suffirait pour fixer 50 négatifs 18 × 24. Si, comme nous l'espérons, le succès répond aux promesses, c'est un grand avantage que ce produit apporte aux photographes,puisqu'il permet de restreindre à une quantité très limitée la provision de bain fixateur à préparer.

Durée des bains de fixage. — MM. Lumière et Seyewetz se sont proposé de déterminer la limite d'emploi des bains de fixage.

1° *Cas des plaques au gélatino-bromure d'argent.* — Lorsqu'on fixe successivement dans une même solution d'hyposulfite de soude, une série de plaques au gélatino-bromure d'argent, il arrive un moment où, avant l'épuisement complet de l'action dissolvante du bain de fixage, il y a intérêt à rejeter la solution parce que les plaques fixées dans ces conditions, peuvent présenter par la suite, lorsqu'elles ont été imparfaitement lavées, des altérations et notamment une coloration brune.

La question se pose alors de connaître dans quelles limites, il convient d'utiliser les bains de fixage pour se mettre à l'abri de ces altérations.

Gœdicke a cherché dans une intéressante étude (1) à élucider cette question, mais en partant de ce principe qu'il paraît y avoir identité entre la coloration des clichés mal lavés fixés dans un bain partiellement épuisé, et le brunissement que l'on obtient très rapidement en exposant à l'air et à lumière des papiers imprégnés d'une solution d'hyposulfite de soude additionnée d'une proportion suffisante de nitrate d'argent.

En déterminant expérimentalement la quantité minimum de nitrate d'argent qu'il fallait ajouter à une solution donnée d'hyposulfite pour commencer à obtenir le jaunissement et en rapportant ces résultats au bromure d'argent, Goedicke en déduisait la limite d'emploi des bains de fixage.

Etant donné que l'on a admis jusqu'ici que les mêmes sels doubles prennent naissance lorsqu'on fait réagir l'hyposulfite de soude, soit sur le nitrate d'argent, soit sur le bromure, l'assimilation faite par Goedicke semblait être rationnelle, mais ces principes servant de base à l'expérimentation n'étant pas appuyés sur des faits précis, nous nous sommes attachés à leur vérification.

Les auteurs ont repris les expériences de Goedicke en substituant le bromure d'argent au nitrate, c'est-à-dire en opérant dans les conditions identiques à celle de la pratique, puis nous avons en outre étudié l'influence de la concentration du bain de fixage ainsi que celle des divers réactifs que l'on ajoute habituellement à ce bain, tels que le bisulfite de soude et l'alun.

Dans tous les essais, ils ont ajouté à un même volume de solution d'hyposulfite, des poids croissants de bromure d'argent, bien lavé pur et préparé dans l'obscurité.

---

(1) *Eders Jahrbuch der Photographie*, **1906**, p. 4.

Une première série d'essais effectués avec des solutions d'hyposulfite de soude dont le titre a varié de 5 à 45 %, nous a permis de déterminer l'influence de la concentration des solutions d'hyposulfite de soude sur la limite de l'emploi de ces solutions.

Dans une deuxième série d'expériences ils ont ajouté à la solution normale d'hyposulfite (15 %) les proportions usitées de bisulfite de soude et d'alun de chrôme et nous avons recherché si ces additions exercent une action sur le phénomène qui nous occupe.

Pour chaque essai on prélevait une goutte de solution qui était étendue sur une bande de papier à filtrer, puis exposée à la lumière et à l'air humide.

On a déterminé dans chaque cas le poids maximum de bromure d'argent que l'on peut dissoudre dans chaque solution d'hyposulfite sans que le brunissement se produise.

Les résultats des essais sont consignés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I. — a) Influence de la concentration de la solution d'hyposulfite de soude

Titre de la solution d'hyposulfite	Poids de bromure pouvant être dissous dans 100 centimètres cubes de solution	Poids maximum de bromure d'argent pouvant être dissous dans 100 centimètres cubes de solution sans jaunissement ultérieur du cliché	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent dissous ne donnant pas lieu au jaunissement et le poids qui correspond à la saturation	Poids de bromure d'argent calculé nécessaire pour former la combinaison $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2$	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent ne donnant pas de jaunissement et le poids qui correspond au sel $S^2O^6Ag^2Na^2$
5 %	2 grammes	1,25 grammes	62 %	3,8 grammes	33 %
15 »	6,3 »	3,08 »	60 »	11,4 »	33 »
45 »	20,5 »	5 »	24 »	34,2 »	15 »

TABLEAU II. — b) Influence du bisulfite de soude avec ou sans alun de chrome

Titre et composition de la solution de fixage	Poids de bromure d'argent pouvant être dissous dans 100 centimètres cubes de solution	Poids de bromure d'argent pouvant être dissous dans 100 centimètres cubes de solution sans jaunissement ultérieur du cliché	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent ne donnant pas lieu au jaunissement et le poids qui correspond à la saturation	Poids de bromure d'argent calculé nécessaire pour former la combinaison $S^2O^3Na^2 — S^2O^3Ag^2$	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent ne donnant pas de jaunissement et le poids qui correspond au sel $S^2O^6Ag^2Na^2$
15 %	6,3	3,8	60 %	11,4	33 %
Hyposulfite + 15 % de bisulfite de soude liquide	6,1	1,65	27 »	11,4	14,5 »
Hyposulfite à 15 % + 1,5 % de bisulfite liquide — 0,5 % d alun de chrome	5,9	2,2	38 »	11,4	20 »

Ces résultats comparés à ceux qu'a obtenu Goedicke montrent que l'on peut additionner une solution d'hyposulfite de soude d'un poids de bromure d'argent notablement plus grand que celui qu'il a déterminé dans le cas du nitrate d'argent. Goedicke a trouvé, en effet, que pour éviter tout jaunissement ultérieur une solution renfermant environ 15 % d'hyposulfite de soude ne peut être additionnée de plus du dixième du poids total du nitrate d'argent qu'on peut y ajouter sans obtenir de précipité.

D'après le tableau n° 1, on voit que pour une solution d'hyposulfite de soude à 15 %, on peut ajouter environ 60 % du poids du bromure d'argent qui correspond à la saturation.

On voit, en outre que toutes conditions égales d'ailleurs, les solutions diluées permettent de mieux utiliser l'hyposulfite et que, pour une même concentration, les solutions d'hyposulfite de soude acidifiées par le bisulfite de soude ne peuvent pas être épuisées d'une façon aussi complète que ces mêmes solutions non additionnées de bisulfite.

La proportion d'hyposulfite de soude pouvant être utilisée s'abaisse, dans ce cas de 60 à 27 %, mais elle se relève à 38 %, par addition d'alun de chrome.

Si l'on calcule d'après ces résultats le nombre de plaques 9 × 12 qu'il est possible de fixer (sans avoir à craindre du brunissement ultérieur avec un litre de solution d'hyposulfite de soude à 15 % additionné ou non de bisulfite de soude et d'alun de chrome, on trouve les résultats suivants (en admettant qu'un cliché 9 × 12 abandonne au fixage environ 0,3 gr. de bromure d'argent) :

Pour 1 litre d'hyposulfite de soude à 15 % : environ . .	100 plaques 9x12
» » » » » à 15 » + 1,5 % de bisulfite soude liquide : environ	50 » »
Pour 1 litre d'hyposulfite de soude à 15 % + 1,5 % de bisulfite soude liquide + 0,5 % alun de chrome : environ	75 » »

En comparant les poids de bromure d'argent nécessaires pour saturer les solutions d'hyposulfite de soude à ceux qui correspondent aux formules des sels doubles que suppose se former dans le fixage (1) on trouve que les premières quantités sont notablement inférieures aux deuxièmes.

Ainsi 100 centimètres cubes d'hyposulfite de sodium (15 % (soit 15 grammes de sel cristallisé) dissolvent 6,3 gr, de bromure d'argent. Cette dissolution saturée faite en présence d'un excès de sel d'argent, on devrait former les sels $S^4O^6Ag^2Na^2$. Or, ce sel exige théoriquement 11,4 gr. de bromure d'argent pour 15 grammes d'hyposulfite de soude, soit presque le double de la quantité correspondant à la saturation. Cette saturation a lieu, du reste, sans formation du précipité blanc insoluble dans l'eau, facilement décomposable en sulfure d'argent qui caractérise le sel $S^4O^6Ag^2Na^2$ précipité que l'on obtient en ajoutant du nitrate d'argent dans l'hyposulfite de sodium.

Les poids relatifs de bromure d'argent et d'hyposulfite de sodium dans les solutions saturées de bromure d'argent, ne correspondent à aucune des formules indiquées pour les corps qui ont été jusqu'ici signalés comme prenant naissance dans cette dissolution.

Les réactions qui se produisent dans le fixage des plaques au bromure d'argent ne paraissent donc pas se passer comme on l'indique généralement.

Les auteurs se proposent d'élucider cette question dans une prochaine étude.

Conclusions d'ordre pratique. — Pour éviter le jaunissement ultérieur des phototypes sur plaques au gélatino-bromure, il convient :

1° De ne pas fixer plus de 100 plaques 9 × 12 dans 1 litre de solution d'hyposulfite de soude à 15 %.

2° De ne pas fixer plus de 50 plaques dans un litre de bain fixateur renfermant 15 % d'hyposulfite de soude et 1,5 % de bisulfite de soude.

3° De ne pas fixer plus de 75 plaques dans un bain de fixage renfermant 15 % d'hyposulfite de soude, 1,5 % de bisulfite de soude et 0,5 % d'alun de chrome.

4° On peut reconnaître pratiquement le moment où le bain fixateur peut être rejeté en étendant une goutte de ce bain sur du papier et examinant si la tache brunit quand on l'expose pendant quelque temps à l'air humide et à la lumière.

Elimination de l'hyposulfite de soude. — L'auteur de cette revue a proposé tout récemment d'éliminer l'hyposulfite de soude qui imprègne les épreuves au moyen d'une solution étendue de

(1) On admet que les trois composés suivants peuvent se former dans le fixage des plaques au bromure lorsqu'on emploie des quantités de plus en plus faibles d'hyppsulfite par rapport au sel d'argent :

1° Hyposulfite double de sodium et d'argent $(S^2O^3)^3Ag^2Na^2$ avec 3 molécules d'hyposulfite de sodium et 2 molécules de bromure d'argent.

2° Hyposulfite double de sodium et d'argent $(S^2O^2)^3Ag^2Na^2$ avec 2 molécules d'hyposulfite de sodium pour 2 molécules de bromure d'argent.

3° Hyposulfite d'argent $S^2O^3Ag^2$ avec une petite quantité d'hyposulfite pour un excès de sel d'argent. Le premier sel est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'hyposulfite de sodium. Le deuxième sel est blanc, insoluble dans l'eau et dans l'hyposulfite. Il se décompose peu à peu à la lumière en donnant du sulfure d'argent. Enfin le troisième sel se décompose aussitôt formé en donnant du sulfure d'argent.

permanganate et de détruire, pour éviter des taches ultérieures résultant de la destruction du permanganate pouvant rester dans la couche, l'excès de réactif par l'acide oxalique (1).

IV. — Virages.

VIRAGE DES PAPIERS AU GÉLATINO-BROMURE. — M. Harold Baker (1) préconise le procédé au sulfure. Il prépare une solution de :

Sulfate de cuivre	30 grammes
Bromure de potassium	30 »
Eau	300 centimètres cubes

Les épreuves durcies au formol sont blanchies dans ce bain et lavées. On facilite le départ de tout le sel de cuivre en immergeant pendant 5 minutes dans une solution d'acide azotique à 2 %. Ceci fait on vire dans une solution de sulfure de sodium à 2 %. Il est essentiel de se servir d'une solution diluée ; on ne doit l'employer qu'une fois.

On peut aussi traiter les épreuves par l'iode en solution et faire agir le bain jusqu'à jaunissement de l'épreuve. En même temps le papier devient pourpre . On passe ensuite au sulfite de soude en solution étendue où le papier se décolore et on traite finalement par le sulfure de sodium.

SUR L'EMPLOI DES ALUNS D'ALUMINE ET DE CHROME DANS LES BAINS DE VIRAGE-FIXAGE COMBINÉS. — M. M. Lumière et Seyewetz, viennent d'étudier le rôle de ces sels dans le virage et fixage combiné.

L'alun ordinaire est utilisé, comme on le sait, dans les bains de virage-fixage combinés, pour tanner la couche gélatinée des papiers. La quantité d'alun généralement employée dans ce but ne produit qu'un tannage très imparfait et la couche gélatinée des papiers reste facilement fusible, ce qui oblige à refroidir les bains de virage-fixage quand on les utilise pendant les grandes chaleurs ou dans les pays chauds.

Le mode de préparation habituel du bain de virage-fixage, qui consiste à ajouter l'alun à la solution d'hyposulfite de sodium dans l'eau bouillante, contribue, pour une grande part, à l'insuffisance de ce tannage, par suite de la précipitation de la majeure partie de l'alumine contenu dans l'alun.

Cette pratique qui a pour but d'empêcher la précipitation abondante de soufre et d'alumine qui se produit dans les viro-fixateurs préparés à froid, n'offre donc qu'un avantage illusoire. Elle revient en effet, à n'introduire qu'une minime quantité d'alun dans le bain, puisque le reste est décomposé par la solution chaude d'hyposulfite de sodium.

Nous avons utilisé la propriété que possède le bisulfite de sodium de rendre pratiquement négligeable la décomposition de l'hyposulfite de sodium par l'alun, pour préparer à froid des viro-fixateurs, après avoir déterminé quel est celui des deux aluns d'alumine ou de chrome qui produit dans le viro-fixateur l'insolubilisation la plus complète des couches gélatinées.

Nous avons reconnu que si l'on ajoute à froid l'un ou l autre de ces aluns en quantité croissante, à la solution habituelle de viro-fixateur (viro-fixateur Lumière) ayant la composition suivante :

Eau	1 000 centimètres cubes
Hyposulfite de sodium	250 »
Acétate de plomb	2 grammes
Chlorure d'or à 1 %	60 centimètres cubes

les couches gélatinées ne résistent dans aucun cas à l'action de l'eau bouillante et l'alun de chrome produit une insolubilisation moins complète que l'alun ordinaire, contrairement à ce que l'on constate avec l'hyposulfite de sodium seul. Ainsi la température maxima à laquelle résistent les couches gélatinées virées dans le viro fixateur ordinaire étant d'environ 35°, peut atteindre 80° avec l'alun ordinaire, mais ne dépasse pas 60° avec l'alun de chrome. La résistance maxima de la couche gélatinée, à la fusion, est obtenue en ajoutant dans le viro-fixateur précédent, environ 40 grammes d'alun ordinaire par litre de solution.

On a constaté que la plus grande quantité de bisulfite de sodium que l'on peut introduire dans le viro-fixateur (renfermant 40 grammes d'alun par litre) sans nuire au virage, est d'environ 10 centimètres cubes de bisulfite commercial par litre de solution, soit 1 %.

Au-dessus de cette quantité, on ne peut pas pousser le virage aussi loin qu'avec le viro-fixateur ordinaire, et la durée du virage augmente beaucoup avec la quantité de bisulfite.

(1) On trouvera une analyse plus détaillée dans le compte-rendu de la séance de l'Académie des des Sciences du 13 mai.

Après divers essais comparatifs, en faisant varier méthodiquement les proportions relatives d'alun et de bisulfite, nous avons adopté la formule suivante.

Eau	1 000 centimètres cubes
Hyposulfite de sodium	250 grammes
Bisulfite de sodium commercial liquide	10 centimètres cubes (1)
Acétate de plomb	2 grammes
Alun ordinaire	40 »
Chlorure d'or à 1 %	60 centimètres cubes

Dans cette solution les épreuves virent un peu plus lentement que dans le viro-fixateur ordinaire, mais on évite les ampoules et la couche gélatinée des papiers résiste sans fondre à une température voisine de 80°. De plus, le bain liquide se conserve sensiblement.

V. — Renforçateurs.

Renforcement au mercure. — Les clichés renforcés par les divers procédés aux sels de mercure n'ont pas toujours une bonne conservation. M. Tranchant (2) indique les formules suivantes comme très satisfaisantes au point de vue de l'inaltérabilité.

Le cliché est lavé à grande eau. Une fois la gélatine bien ramollie, on chasse toute trace d'hyposulfite en passant dans l'eau rendue rose par du permanganate où il séjourne 5 minutes.

On trempe alors dans une solution de :

Sublimé corrosif	3
Sel de cuisine	2
Eau quantité suffisante pour faire	100 centimètres cubes

Le cliché est noirci à l'aide d'un révélateur à l'hydroquinone :

Eau	100 centimètres cubes
Sulfite de soude	5 grammes
Hydroquinone	1 »
Carbonate de soude	10 »

Avec 15 minutes de séjour en pleine lumière, on a un cliché d'un noir superbe.

Renforcement des épreuves positives. — Si le renforcement des clichés est une opération assez simple et donnant des résultats relativement bons avec les formules habituelles, il n'en est pas de même quand on veut appliquer ces mêmes formules aux épreuves positives sur verre ou sur papier. En ce cas, les résultats sont assez irréguliers, et les tons obtenus sont en général désagréables.

M. Lemaire (3) a indiqué un mode opératoire excellent pour les positives sur verre, les papiers à agrandissement et les épreuves obtenues par contact et par développement.

Le bain est formé avec :

Eau	100
Bromure de potassium	5
Bichlorure de mercure	2

On abandonne jusqu'à disparition complète de l'image. On lave après l'épreuve à fond pour éliminer les sels de mercure, car des traces de mercure restant dans le papier communique aux blancs une teinte jaune indélébile.

On facilite l'élimination du chlorure mercurique avec de l'eau salée à 10-15 %. On rince 3 à 4 fois avec cette solution et rince finalement à l'eau courante. On passe ensuite au sulfure de sodium à 1 %.

VI. — Photographie des couleurs.

Photographie des couleurs par dispersion spectrale prismatique. — En recherchant une nouvelle méthode de photographie des couleurs, M. A. Chéron (4) a trouvé un procédé satisfaisant au point de vue scientifique, ne nécessitant pas de manipulations spéciales ou compliquées.

Le procédé de photographie des couleurs par dispersion prismatique consiste à former avec un premier objectif sur une trame gravée de traits opaques et parallèles, séparés par des intervalles transparents beaucoup plus étroits, l'image de l'objet à photographier, puis à reprendre cette image lignée et à la projeter sur une plaque photographique au moyen d'un second objectif suivi ou précédé d'un prisme, pour que chaque ligne forme un spectre sur la plaque, la mise au point

(1) On peut remplacer le mélange d'hyposulfite et de bisulfite de sodium de cette formule, par 200 grammes d'hyposulfite de sodium acide et anhydre.

(2) *La Photographie*, janvier **1906**.

(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1907**, 72.

(4) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1907**, 36.

étant calculée de façon que tous les spectres se juxtaposent exactement sans chevaucher les uns sur les autres.

Dans ces conditions, et en raison du phénomène de dispersion, tous les rayons de l'image qui traversent les lignes transparentes de la trame subissent à travers le prisme une déviation qui varie suivant leurs couleurs. S'ils sont blancs, ils forment des spectres complets ; s'ils sont de couleur simple, ils font, dans l'intervalle où se formeraient ces spectres, une impression unique correspondant à l'angle de déviation de cette couleur.

On obtient ainsi un négatif d'apparence ordinaire, à la condition d'employer une trame assez fine pour que les raies en soient à peu près invisibles à l'œil nu, mais dont chaque partie impressionnée correspond cependant à une région différente du spectre, suivant la couleur du rayon incident.

La photographie étant développée, puis tirée en positif et, celui-ci, étant remis dans l'appareil exactement à la place qu'occupait le négatif, on projette sur la trame de la lumière blanche ; toutes les lignes transparentes forment des spectres qui se juxtaposent sur le positif et, si le repérage est bon, les parties transparentes du positif se substituant aux parties impressionnées du négatif ne laissent naturellement passer que des rayons ayant subi à travers le prisme une même déviation que celle des rayons photographiques, c'est-à-dire exactement des rayons de mêmes couleurs.

Ce procédé permet de prendre et de tirer des photographies sans aucune manipulation spéciale, sur une seule plaque et en un seul temps de pose assez court, ne nécessitant pas l'emploi d'écrans colorés de sélection. Il se prête au tirage, pour chaque cliché, d'un nombre indéfini de positifs qui, replacés dans l'appareil, reproduiront tous fidèlement les couleurs de l'original, par le simple effet de jeux de lumière à travers un prisme parfaitement transparent et incolore sans qu'il soit besoin d'employer le plus petit atome de pigment.

Photographie des couleurs sur plaques sensibilisées aux sels de chrome. — On sait que l'on obtient la reproduction photographique des couleurs en employant une couche sensible de nature quelconque pourvu qu'elle soit transparente et adossée pendant la pose à un miroir de mercure. Les couleurs du modèle sont visibles par réflexion après développement.

M. Lippmann [1] a constaté qu'avec des plaques à la gélatine bichromatée les couleurs sont visibles tant que la couche est humide. Elles disparaissent par dessiccation et reparaissent chaque fois que l'on humidifie. En imprégnant la plaque d'une solution aqueuse d'iodure de potassium, les couleurs subsistent encore mais faiblement. Mais en versant sur la plaque ainsi traitée une solution d'azotate d'argent à 20 % les couleurs deviennent extrêmement brillantes et subsistent après dessiccation.

Papier Uto. — Le papier Uto porte une couche noire chromosensible formée de deux couches superposées. La couche supérieure renferme les colorants jaune et bleu en même temps qu'une substance sensibilisatrice, l'anéthol, accélérant la destruction des colorants par la lumière. La couche inférieure en contact avec le papier contient les colorants rouges. On la sensibilise au moment de l'emploi avec de l'eau oxygénée par badigeonnage de l'envers du papier.

Le papier exposé sous un négatif polychrome donne une image polychrome car les rayons viennent détruire les colorants différents de leur propre couleur. Ainsi les rayons rouges détruisent le bleu et le jaune là où ils frappent et ne laissent subsister que le rouge.

Le tirage se fait au soleil et dure de 20 à 60 minutes. Ce papier est assez délicat à manœuvrer.

Recherches sur la photographie des couleurs. — MM. Lumière au commencement de l'année ont annoncé un procédé nouveau donnant de bons résultats qu'ils n'ont pas encore fait connaître. M. Jougla a présenté également le résultat de ses recherches. Nous ne pouvons pour le moment faire connaître ces procédés faute de documents, mais nous les décrirons ultérieurement.

VII. — Chimie photographique.

M. M. Lumière et Seyewetz ont entrepris une série de recherches systématiques [2] sur la gélatine, ses propriétés chimiques et les modifications qu'elle subit dans les divers traitements photographiques. Nous allons les reproduire ci-dessous :

Sur le phénomène de l'insolubilisation de la gélatine dans le développement et en particulier dans l'emploi des révélateurs a l'acide pyrogallique. — Les révélateurs à l'acide pyrogallique jouissent seuls jusqu'ici, parmi les développateurs, de la propriété d'insolubiliser la gélatine des phototypes pendant le développement.

Cette insolubilisation est, comme on le sait, à peine marquée dans les parties transparentes du cliché, mais elle est complète dans les portions renfermant une quantité suffisante d'argent réduit.

Dans la présente étude, nous avons examiné d'une part si ce phénomène d'insolubilisation est

(1) *C. R.*, **1906**.
(2) *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1906**, 306.

Temps approximativement nécessaire pour obtenir l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante

Noms des révélateurs	Solution aqueuse à 1 %		Solution aqueuse à 1 % + 3 % de carbonate de soude anhydre		Solution aqueuse à 1 % + 3 % de carbonate de soude anhydre + 3 % de sulfite de soude	
	Au contact de l'air	A l'abri de l'air	Au contact de l'air	A l'abri de l'air	Au contact de l'air	A l'abri de l'air
Acide pyrogallique	Gélatine fond facilement même après 1 mois	Gélatine fond facilement même après 1 mois	Gélatine insolubilisée après 1 jour 1/2	Gélatine fond facilement même après 1 mois	Gélatine insolubilisée après 3 jours 1/2	Gélatine fond facilement même après 1 mois
Hydroquinone	»	»	Gélatine insolubilisée après 1 jour	»	Gélatine fond facilement même après 1 mois	»
Pyrocatéchine	»	»	Gélatine insolubilisée après 2 jours	»	»	»
Paramidophénol (base)	»	»	La gélatine n'est insolubilisée que partiellement même après 1 mois	»	»	»
Diamidophénol (chlorhydrate)	»	»	Gélatine insolubilisée après 1 jour	»	Gélatine insolubilisée après 3 jours	»
Diamidorésorcine (chlorhydrate)	»	»	Gélatine insolubilisée après 1 jour	»	Gélatine insolubilisée après 1 jour 1/2	»
Métoquinone	»	»	Gélatine insolubilisée après 2 jours	»	Gélatine fond même après 1 mois	»
Adurol	»	»	Gélatine insolubilisée après 2 jours	»	»	»
Paraphénylène diamine	»	»	Gélatine fond même après 1 mois	»	»	»
Iconogène	»	»	Gélatine insolubilisée après 6 jours	»	»	»
Métol	»	»	Gélatine insolubilisée après 5 jours	»	»	»
Glycine	»	»	Gélatine fond facilement même après 1 mois	»	»	»

dû aux réactions qui se produisent dans le développement, ou bien s'il peut se manifester en l'absence de sel d'argent réductible par le révélateur. Nous avons, d'autre part, cherché à élucider le rôle de l'acide pyrogallique dans la production du phénomène et déterminé si les conditions remplies par les développateurs à l'acide pyrogallique dans cette insolubilisation ne peuvent pas être réalisées avec d'autres révélateurs.

I. — Dans le but de vérifier si l'opération du développement est indispensable pour qu'il y ait insolubilisation de la gélatine par les solutions révélatrices à base d'acide pyrogallique, nous avons immergé des feuilles de gélatine dans un révélateur ayant la composition suivante :

Eau	1 000 centimètres cubes
Sulfite de soudre anhydre	30 grammes
Acide pyrogallique	10 »
Carbonate de soude anhydre	30 »

Nous avons constaté que ces feuilles de gélatine ne paraissent pas subir d'insolubilisation appréciable quand elles ne restent immergées dans ce révélateur que pendant le temps habituellement nécessaire pour le développement (10 minutes environ). Cette insolubilisation ne se produit, du reste, pas mieux en prolongeant pendant une heure la durée du contact avec la solution pyrogallique. Si l'on remplace, dans l'expérience précédente, les feuilles de gélatine par des clichés développés dans un révélateur n'insolubilisant pas la gélatine pendant le développement, l'insolubilisation n'a pas lieu, même dans les parties contenant beaucoup d'argent réduit. Ce n'est donc pas à la seule présence de l'argent, qu'il faut attribuer l'insolubilisation.

En abandonnant pendant plusieurs jours les feuilles de gélatine ou les clichés des expériences précédentes dans le révélateur pyrogallique exposé à l'air, nous avons constaté qu'après le troisième jour de contact, on obtient l'insolubilisation complète de la gélatine seule ou renfermant de l'argent réduit.

Ces expériences montrent que la production de l'insolubilisation peut s'effectuer en dehors du développement, mais que ce dernier l'active néanmoins considérablement dans les parties où il se forme de l'argent réduit. Pour expliquer ce phénomène, noas avons cherché d'abord à analyser la réaction produite en l'absence de sel d'argent.

Dans ce but, nous avons étudié méthodiquement l'action insolubilisatrice de l'acide pyrogallique en solution aqueuse dans différentes conditions.

Des feuilles de gélatine ont été mises à digérer dans des flacons à large ouverture à moitié pleins de liquide et renfermant des solutions ayant la composition suivante :

1° Acide pyrogallique à 1 %;

2° Acide pyrogallique à 1 % + 3 % carbonate de soude anhydre;

3° Acide pyrogallique à 1 % + 3 % carbonate de soude anhydre + 3 % sulfite de soude anhydre.

La solution 2 a produit l'insolubilisation totale après le deuxième jour de contact.

La solution 3 n'a produit ce résultat qu'après le quatrième jour.

La solution 1 après un mois de contact n'a pas produit d'insolubilisation appréciable.

On peut constater que la solution 2 qui amène le plus vite l'insolubilisation est celle qui brunit le plus rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. La solution 3 brunit plus lentement que la précédente, mais elle est notablement colorée quand l'insolubilisation est obtenue ; enfin la solution 1 ne se colore que faiblement à la longue.

Ces résultats nous ont conduits à supposer que l'oxygène de l'air intervient dans la production de l'insolubilisation. Pour nous en assurer, nous avons répété les expériences précédentes en opérant dans des flacons fermés, à l'abri de l'oxygène de l'air. Dans ces conditions, aucune des solutions n'a produit le phénomène qui nous occupe, même après un mois de contact, ce qui semble confirmer notre hypothèse.

II. — Les recherches précédentes nous ayant montré la nécessité de faire intervenir l'oxydation du révélateur pour insolubiliser la gélatine, nous avons pensé qu'on pourrait obtenir le même résultat avec d'autres révélateurs que l'acide pyrogallique, en favorisant leur oxydation à l'air. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons répété, avec les principaux révélateurs usuels, la même série d'expériences qu'avec l'acide pyrogallique en opérant comparativement, d'une part, avec des solutions exposées à l'air, d'autre part, avec des solutions à l'abri de l'air.

Chaque jour, on prélevait un échantillon de gélatine dans les divers flacons sur lequel on essayait l'action de l'eau bouillante. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau de la page 382.

Pour vérifier si ce sont bien les produits d'oxydation et non le révélateur lui-même qui déterminent l'insolubilisation, nous avons essayé l'action sur la gélatine d'un de ces produits d'oxydation bien connus, *la quinone*. Ce corps, qui se forme dans l'oxydation de l'hydroquinone, prend également naissance, comme on le sait, dans le développement à l'hydroquinone.

Nous avons constaté qu'une solution aqueuse saturée à froid de quinone (à 1/2 %) insolubilise

la gélatine au bout de peu de temps en l'absence d'air, tandis que l'hydroquinone est sans action sur la gélatine. Cette solution de quinone, ajoutée en quantité convenable à une solution de gélatine, se mélange très bien avec elle, mais lorsque la gélatine est prise en gelée, elle est devenue infusible dans l'eau bouillante (20 centimètres cubes de solution de quinone à 0,5 °/₀ insolubilisent 100 centimètres cubes de solution de gélatine à 10 °/₀). L'insolubilisation est tout à fait comparable à celle que donne l'alun de chrome ou la formaldéhyde. La gélatine se colore en jaune brun dans cette insolubilisation.

On peut, du reste, avec la solution de quinone à 0,5 °/₀, insolubiliser la gélatine d'un phototype comme avec le formol ou le formolène.

III. — Les expériences précédentes paraissent montrer nettement que si l'on n'obtient pas normalement l'insolubilisation de la gélatine, avec d'autres révélateurs qu'avec l'acide pyrogallique, c'est que ceux-ci n'absorbent que très lentement l'oxygène de l'air en présence de sulfite de soude. Dès qu'ils sont, en effet, dans des conditions favorables à leur oxydation, l'insolubilisation se manifeste.

Il y a pourtant lieu de remarquer qu'avec le paramidophénol on n'obtient, dans aucun cas, l'insolubilisation complète et que le chlorhydrate de diamidophénol, additionné d'un carbonate alcalin, insolubilise plus rapidement la gélatine en présence du sulfite que sans sulfite. Le cas particulier du paramidophénol peut s'expliquer peut-être, par le fait que le produit d'oxydation du paramidophénol est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les solutions de sulfite de soude. Avec le diamidophénol, on voit également se former dans l'oxydation de la solution exempte de sulfite, un précipité qu'on ne remarque pas en présence de sulfite et de carbonate alcalin. Dans ce dernier cas, la solution s'oxyde plus lentement qu'en l'absence de sulfite, mais absorbe sans doute encore assez rapidement l'oxygène de l'air pour produire l'insolubilisation.

Il est, croyons-nous, facile de concevoir, d'après les expériences précédentes, le mécanisme de l'insolubilisation de la gélatine au cours du développement à l'acide pyrogallique et la raison pour laquelle l'insolubilisation est plus complète dans les parties où l'argent a été réduit par le révélateur.

On peut supposer, en effet, que l'acide pyrogallique s'oxyde sous l'action du brome, du bromure d'argent et que ce produit d'oxydation qui subsiste en présence du sulfite de soude, insolubilise la gélatine comme le ferait la quinone que nous avons expérimentée à l'air libre.

Quant aux autres révélateurs, s'ils n'amènent pas l'insolubilisation de la gélatine dans les conditions habituelles de leur utilisation, c'est vraisemblablement parce que leurs produits d'oxydation, qui prennent naissance au cours du développement, sont réduits facilement par le sulfite de soude contenu dans le révélateur.

Sur l'insolubilisation de la gélatine par les produits d'oxydation a l'air des corps a fonction phénolique. — Dans la précédente étude on a vu que l'insolubilisation de la gélatine produite par les révélateurs à l'acide pyrogallique n'est pas due à l'acide pyrogallique lui-même, mais à son produit d'oxydation [1].

On a également montré la possibilité d'obtenir, dans certaines conditions, une insolubilisation de la gélatine comparable à celle que l'on produit avec l'acide pyrogallique au moyen des divers révélateurs usuels à fonction phénolique.

Dans l'étude suivante, on a examiné si cette propriété insolubilisante est particulière aux composés phénoliques doués de propriétés révélatrices ou bien si elle est commune à tous les corps phénoliques. Dans ce but, on a fait agir sur la gélatine les principaux phénols n'ayant pas de propriétés développatrices, en opérant dans les trois conditions suivantes :

a) Avec la solution aqueuse à 1 °/₀ ;
b) Avec la solution aqueuse à 1 °/₀, additionnée de 3 °/₀ de carbonate de soude anhydre ;
c) Avec la solution aqueuse à 1 °/₀, additionnée de 3 °/₀ de carbonate de soude anhydre et de 3 °/₀ de sulfite de soude anhydre.

Les essais ont été faits comparativement dans des flacons ouverts et à moitié pleins et dans des flacons pleins et bouchés, en employant les substances suivantes :

Phénol ordinaire, paracrésol, α-naphtol, β-naphtol, résorcine, acide gallique, tanin (acide gallotannique), dioxynaphtaline, phloroglucine, acide salycilique, paranitrophénol, α-naphtol monosulfonate de sodium (1,4), *β-naphtoldisulfonate de sodium (sel R)* (2,3,6).

En opérant dans des flacons fermés, aucune des solutions précédentes n'a produit l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante.

Par contre, dans les expériences faites au contact de l'air, l'insolubilisation s'est produite avec quelques-unes de ces solutions, mais seulement dans les conditions que nous avons déjà observées avec les révélateurs à fonction phénolique, c'est-à-dire en présence du carbonate de soude.

---

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, **1906**. et *Bull. Soc. Chim.* **1906**, [3], xxxv, 600.

Les résultats des essais avec les solutions ayant produit l'insolubilisation sont consignés dans le tableau suivant :

Solutions à 1 % additionnées de 3 % de carbonate de soude anhydre et exposées à l'air	Temps approximativement nécessaire pour produire l'insolubilisation dans l'eau bouillante	Solutions à 1 % additionnées de 3 % de carbonate de soude anhydre et exposées à l'air	Temps approximativement nécessaire pour produire l'insolubilisation dans l'eau bouillante
Acide gallique	2 jours	Résorcine	45 jours
Tannin (acide gallotannique) .	4 »	Phloroglucine.	5 »
α Naphtol	25 » (1)	Dioxynaphtaline.	5 »
β Naphtol	5 »		

Les solutions alcalines les plus facilement oxydables, comme celles qui renferment l'acide gallique et le tanin, peuvent, à la longue, insolubiliser la gélatine en présence de sulfite, sans doute parce que ces solutions s'oxydent peu à peu malgré la présence du sulfite.

Toutes les solutions ayant produit l'insolubilisation sont colorées en brun plus ou moins foncé. La gélatine insolubilisée est elle-même d'une couleur variant du brun clair au rouge brun.

Ces résultats montrent donc que les composés phénoliques possédant des propriétés développatrices ne sont pas les seuls phénols susceptibles d'insolubiliser la gélatine ; cependant la fonction développatrice joue un rôle important dans la rapidité avec laquelle l'insolubilisation s'effectue.

La résorcine, par exemple, ne produit l'insolubilisation qu'après un mois et demi, tandis que dans les mêmes conditions, l'hydroquinone agit en un jour et la pyrocatéchine en deux jours. Les résultats obtenus avec la résorcine montrent, en outre, que les composés quinoniques ne sont pas (2) les seuls produits d'oxydation qui déterminent l'insolubilisation, parce qu'on ne conçoit pas la formation de quinone avec la résorcine.

Enfin, il est curieux de constater que le tanin lui-même n'exerce son action insolubilisante qu'en présence de l'air et en milieu alcalin. On peut, croyons-nous, rapprocher ce résultat obtenu avec la gélatine, du tannage des peaux et par analogie, supposer que dans l'opération du tannage l'oxygène de l'air joue un rôle important qui pourrait expliquer le mécanisme des divers traitements que l'on est obligé de faire subir aux peaux pour obtenir un bon tannage.

En résumé, on peut insolubiliser la gélatine, non seulement avec les composés phénoliques possédant des propriétés révélatrices, mais aussi avec un certain nombre de phénols non développateurs, facilement oxydables en solution alcaline, dont les plus actifs sont l'acide gallique et le tanin.

Ces corps ne semblent pouvoir exercer leur action insolubilisante qu'en solution alcaline et en présence de l'oxygène de l'air et leur action paraît d'autant plus efficace qu'ils s'oxydent plus facilement en solution alcaline.

Action des aluns et des sels d'alumine sur la gélatine. — Les aluns possèdent, comme on sait, la propriété de durcir la gélatine et d'élever la température de gélification de ses solutions aqueuses.

Ce phénomène ne paraît pas avoir encore été étudié d'une façon précise (3). On le considérait jusqu'ici comme analogue à l'insolubilisation provoquée par les sels chromiques. Nous nous sommes proposé d'analyser cette question et d'étudier notamment les points suivants :

1° Influence de la nature des composés d'alumine employés pour élever la température de gélification des solutions de gélatine ;

2° Influence des quantités de ces composés et de la concentration de la solution de gélatine sur le point de gélification ;

3° et 4° Constitution et propriétés de la gélatine aluminée.

Influence de la nature des composés d'alumine sur la température de gélification. — Indépendamment du sulfate d'alumine et des aluns de potasse et d'ammoniaque, dont les effets étaient

---

(1) Dans l'oxydation de l'α-naphtol, il se forme un précipité brun qu'on n'observe pas avec le β-naphtol et qui explique peut-être l'insolubilisation plus rapide avec ce dernier.

(2) Comme pourrait le faire supposer les résultats que nous avons obtenus avec la quinone ordinaire (*Bulletin de la Société française de photographie*, **1906**).

(3) Cette propriété paraît pouvoir être rapprochée de celle que l'on a constatée dans la tannerie sur les peaux traitées par l'alun ou le sulfate d'alumine (hongroyage).

Les travaux de Knepp et de Reimer (*Dinglers polytechn. journal*, **1866**, p. 311 et **1872**, p. 358), de Philipp (*Zeits. f. angewandte Chemie*, **1877**, p. 680), ont conduit ces auteurs à émettre diverses hypothèses sur la composition des peaux ainsi traitées, mais sans qu'on puisse tirer de ces travaux des conclusions certaines (Voyez aussi *La Tannerie*, par L. Meunier et Vaney, p. 413).

déjà connus, nous avons étudié l'action exercée sur les solutions gélatineuses par les sels d'aluminium suivants : chlorure, bromure et nitrate.

Nous avons pu constater que ces sels déterminent sensiblement la même élévation du point de gélification pour la même proportion d'alumine [1].

Les mêmes effets peuvent d'ailleurs être provoqués, bien qu'un peu plus faiblement, au moyen de l'alumine à l'état naissant, obtenue par l'action au sein de la solution gélatineuse de quantités équimoléculaires d'ammoniaque et d'alun.

Un excès d'ammoniaque empêche l'action de l'alumine de se manifester.

Les sels basiques résultant de l'exacte neutralisation de l'alun par l'ammoniaque, se comportent de la même manière que l'alun non neutralisé.

Enfin, les aluminates alcalins n'exercent aucune influence sur la température de gélification.

Influence de la quantité des composés d'alumine sur la gélification. — En opérant avec des solutions de gélatine à 7,5 %, les auteurs ont constaté que de très faibles proportions d'alun ou de sels d'alumine élèvent déjà sensiblement la température de gélification.

Cette température monte d'un degré avec 0,107 gr. d'alumine pour 100 grammes de gélatine. Au fur et à mesure que l'on augmente la proportion des composés aluminiques, on constate que le point de gélification s'élève et cela jusqu'à une teneur correspondant approximativement à 0,64 gr. d'alumine pour 100 grammes de gélatine : la température de gélification s'est alors accrue de 6° environ. Cet effet maximum résulte donc de l'introduction des poids suivants des divers composés d'alumine dans 100 grammes de gélatine (poids qui correspondent à 0,64 d'alumine) :

6 grammes d'alun de potasse : $Al^2(SO^4)^3 + SO^4K^2 + 24 Aq$; 5,6 gr. d'alun d'ammoniaque : $Al^2(SO^4)^3 + SO^4(AzH^4)^2 + 24 Aq$; 4,2 gr. de sulfate d'aluminium : $Al^2(SO^4)^3 + 18 Aq$; 1,6 gr. de chlorure d'aluminium anhydre : Al^2Cl^6 ; 4,3 gr. de nitrate d'aluminium : $Al^2(AzO^3)^6 + 15 Aq$.

Si l'on dépasse ces poids, l'effet de l'alunage n'est pas augmenté.

Lorsqu'on fait varier la teneur en gélatine, on constate que l'élévation maxima du point de gélification varie également. Elle est de 7° pour une solution de gélatine à 12 % et de 3°,5 lorsque le titre de gélatine descend à 5 %. Quelle que soit la concentration de la solution gélatineuse, ce sont toujours les mêmes poids d'alun qui produisent les effets maxima (soit 6 grammes d'alun de potasse, c'est-à dire 0,64 gr. d'alumine par 100 grammes de solution de gélatine).

Composition de la gélatine modifiée par les sels d'alumine. — Si l'on coule en couche mince sur une plaque de verre, une solution de gélatine additionnée d'alun et qu'on lave cette couche gélatinée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace d'acide sulfurique, on constate que l'alun a été dissocié et que l'acide sulfurique et la potasse sont totalement éliminés ; seule l'alumine a été fixée.

Lorsqu'on plonge des feuilles de gélatine sèches dans une solution de sulfate d'alumine à un titre déterminé, on remarque que la solution s'appauvrit et que la gélatine fixe par conséquent le sel d'alumine.

En dosant dans cette solution l'alumine et l'acide sulfurique avant et après l'immersion des feuilles de gélatine, on peut constater que le rapport des poids de ces substances reste à peu près constant.

La gélatine immergée semble donc fixer tout d'abord le composé d'alumine à l'état de $Al^2(SO^4)^3$ que le traitement par l'eau dissocie, l'alumine restant alors seule retenue par la gélatine.

Il convenait de rechercher si la gélatine aluminée doit être considérée comme une véritable combinaison chimique. A cet effet, une solution de gélatine à 7,5 % a été divisée en parties égales dans lesquelles on a ajouté des quantités croissantes d'alun.

Ces mélanges, coulés sur plaques de verre, ont été séchés puis soumis à un lavage prolongé à l'eau courante.

La couche détachée des plaques de verre a été lavée de nouveau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace d'alumine ni d'acide sulfurique. Ces produits ont été ensuite déshydratés par lavage à l'alcool, desséchés, pulvérisés et analysés. Voici les résultats de ces dosages :

---

(1) Le point de gélification des solutions de gélatine additionnée de sels d'alumine est plus difficile à apprécier que lorsque ces solutions sont exemptes d'alumine. Ces dernières passant, en effet, de l'état liquide à l'état solide dans l'intervalle d'un degré environ, dès que la masse en se refroidissant arrive à l'état pâteux, on se trouve dans le voisinage du point de gélification. En présence de sels d'alumine, au contraire, la solution reste pâteuse longtemps avant d'arriver à l'état solide ; la masse est déjà visqueuse dans certains cas, quand sa température est éloignée de 15° du point de gélification. En outre, la viscosité varie avec les sels d'alumine employés et elle augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche de ce point. Nous considérons que la gélification est obtenue lorsqu'en agitant le mélange avec le thermomètre et retirant celui-ci verticalement, la petite quantité de mélange adhérant au thermomètre y reste solidifiée sans s'écouler.

Nos des essais	Quantité d'alun introduit dans 1 litre de gélatine à 7,5 %	Grammes d'alumine introduits dans 100 grammes de gélatine	Grammes d'alumine fixés par 100 grammes de gélatine (après lavage) Résultats moyens de plusieurs analyses	Quantité d'acide sulfurique retenue par 100 grammes de gélatine	Cendres totales pour 100 grammes de gélatine
1	Témoin. Néant	Néant	Néant	Néant	0,5
2	1,85	0,23	0,47	»	0,906
3	4,75	0,59	2,09	»	2,7
4	0,5	1,18	2,6	»	3,25
5	19	2,36	2,9	»	3,3
6	25 (1)	3,1	3	»	3,5
7	38	4,75	3,60	»	4,18
8	75	9,4	3,56	»	4,03

Les dosages montrent que la quantité d'alumine retenue par la gélatine augmente avec le poids d'alun qui a été employé jusqu'à ce que la gélatine ait fixé 3,6 % d'alumine ; à partir de cette teneur, et quelle que soit la proportion d'alun utilisée, le poids d'alumine contenu dans la gélatine reste constant.

Il semble que l'on se trouve, dans ce cas, en présence d'une véritable combinaison.

Il est à remarquer que l'élévation maxima du point de gélification de la gélatine aluminée, élévation qui est obtenue lorsque cette gélatine renferme 0,6 % d'alumine, ne correspond pas à la fixation maxima de cette substance.

Propriétés de la gélatine aluminée. — La gélatine aluminée ayant fixé le maximum d'alumine, c'est-à-dire 3,6 %, se présente sous le même aspect que la gélatine ordinaire, mais se gonfle plus lentement que cette dernière dans l'eau froide.

Les acides très étendus ne semblent pas avoir d'action sur la gélatine aluminée à la température ordinaire ; mais ils la dissocient dès qu'ils atteignent une certaine concentration.

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque, même en faible proportion, paraissent détruire la combinaison en ramenant la gélatine à son état primitif.

Les carbonates alcalins jouissent de la même propriété que les alcalis caustiques, mais agissent cependant moins énergiquement.

Conclusions. — L'étude précédente nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les divers sels d'alumine et l'alumine naissante possèdent, comme l'alun, la propriété d'élever le point de gélification des solutions de gélatine. Cette propriété paraît uniquement due à l'action de l'alumine, les mêmes résultats étant obtenus avec des quantités très différentes des divers sels, pourvu qu'ils renferment le même poids d'alumine.

2° De tous les sels d'alumine, l'alun produit à poids égal la plus faible élévation de température du point de gélification, par suite de sa faible teneur en alumine ; pour la raison inverse, le chlorure d'aluminium anhydre, au contraire, produit à poids égal l'élévation maxima.

3° La température de gélification des solutions de gélatine croît proportionnellement à la quantité d'alumine qu'on leur ajoute, jusqu'à une teneur correspondant à environ 0,64 d'alumine pour 100 grammes de gélatine, quel que soit le sel d'alumine employé. Au-dessus de cette quantité, la température de gélification reste stationnaire, puis décroît.

4° L'élévation de la température de gélification varie suivant la concentration de la solution de gélatine.

5° La gélatine paraît fixer une quantité maxima d'environ 3,4 d'alumine pour 100 grammes de gélatine et abandonne à l'eau les acides ou les sels qui sont combinés à cette base. Elle semble former ainsi avec l'alumine un composé défini.

Sur l'insolubilisation de la couche gélatinée des plaques ou des papiers photographiques dans le bain de fixage. — On sait qu'il possible d'insolubiliser d'une façon plus ou moins complète les couches gélatinées des plaques ou des papiers photographiques au moment du fixage, en introduisant dans le bain fixateur soit du formol ou du formolène (2), soit des sels d'alumine ou des sels de chrôme.

Jusqu'ici l'emploi de ces substances dans le bain de fixage ne s'est pas généralisé pour les causes suivantes :

1° Le formol ou le formolène contractent la gélatine et, à la longue, les couches gélatinées sèches se détachent peu à peu des plaques de verre. De plus, les petites quantités de révélateur qui passent dans le bain de fixage colorent rapidement ce dernier en présence du formol.

---

(1) Dans les essais 1, 2, 3, 4 et 5, il s'élimine de la gélatine dans les lavages, ce qui explique l'augmentation de la teneur en alumine par rapport à la teneur initiale.

(2) Mélange de trioxyméthylène et de sulfite de soude.

2° Les sels d'alumine et de chrôme réagissent peu à peu à froid sur l'hyposulfite de sodium et il se forme un précipité de soufre qui se dépose sur les clichés ou les papiers et peuvent y provoquer des sulfurations ultérieures irrémédiables.

Ayant reconnu la possibilité de supprimer cet inconvénient, nous avons pensé qu'il serait intéressant de déterminer les meilleures conditions pratiques d'utilisation des composés de chrôme ou d'alumine dans le bain de fixage pour insolubiliser les couches gélatinées, sans nuire aux différents traitements que l'on peut faire subir aux plaques ou papiers (lavage, renforcement, affaiblissement, virage, décoloration des anti-halo, etc.) C'est le but de la présente étude.

Nous avons constaté que le bisulfite d'alumine ou de chrôme mélangé en proportions convenables avec les solutions d'hyposulfite de sodium permet de préparer des bains de fixage susceptibles d'insolubiliser la couche gélatinée des plaques ou des papiers, sans qu'il y ait précipitation de soufre. Le même résultat peut être obtenu avec d'autres sels d'alumine et de chrôme comme les aluns, par exemple, en les additionnant d'une proportion convenable d'un bisulfite alcalin. Ce dernier procédé étant plus facile à appliquer pratiquement que le premier, nous avons déterminé les conditions les plus favorables à son emploi, en recherchant d'abord auquel des deux aluns, chrôme ou alumine, il convient de donner la préférence.

Action comparative des aluns de chrome et d'alumine. — L'addition de quantités croissantes d'alun d'alumine (alun ordinaire) d'une part, d'alun de chrôme, d'autre part, dans une solution d'hyposulfite de sodium à 15 %, nous a montré que *la meilleure insolubilisation pour la plus petite quantité d'alun s'obtient avec* 0,5 *gr. d'alun de chrôme, ou bien avec* 1,5 *d'alun ordinaire pour* 100 *centimètres cubes de solution d'hyposulfite à* 15 %.

L'alun de chrôme possède des avantages appréciables sur l'alun ordinaire. Non seulement il en faut une proportion trois fois moindre, mais l'insolubilisation de la couche est beaucoup plus complète. La couche gélatinée résiste, en effet, à la température de 100°, tandis qu'avec l'alun ordinaire, la couche se ramollit déjà à la température de 75° et se détache du verre.

Ces résultats montrent donc qu'il faut préférer l'emploi de l'alun de chrôme à celui de l'alun ordinaire ; aussi, dans les expériences suivantes, s'est-on borné à expérimenter seulement les effets produits par le premier de ces corps.

Nous avons déterminé méthodiquement quelle est la quantité de bisulfite de sodium que l'on peut ajouter au bain de fixage pour empêcher la précipitation du soufre sans modifier les propriétés insolubilisantes que lui confère l'alun de chrôme. Cette quantité ne doit pas dépasser 10 à 15 centimètres cubes de bisulfite commercial par litre d'hyposulfite de sodium à 15 % renfermant 5 grammes d'alun de chrôme.

Au-dessus de cette quantité, l'insolubilisation de la gélatine n'est pas aussi complète, elle est même totalement détruite par un excès de bisulfite.

Les essais suivants ont eu pour but de déterminer d'abord l'influence de l'insolubilisation de la couche gélatinée sur la rapidité de l'élimination de l'hyposulfite dans les lavages, ainsi que sur les différentes opérations auxquelles peuvent être soumises les plaques (affaiblissement, renforcement, décoloration de couches anti-halo).

1° *Elimination de l'hyposulfite des plaques ou des papiers.* — Deux séries de douze plaques exposées et développées dans les mêmes conditions, ont été fixées d'une part dans de l'hyposulfite de sodium à 15 %, d'autre part, dans ce même bain de fixage additionné de 0,5 % d'alun de chrôme, puis lavées dans des conditions identiques pendant une heure à l'eau courante. La gélatine a été ensuite détachée des plaques de verre et, dans chaque série, soumise à 5 lavages successifs avec 100 centimètres cubes d'eau en faisant suivre chaque lavage d'un pressage dans un nouet de toile. Les eaux de lavage réunies et titrées par la liqueur d'iode 1/2 décime normale correspondent toutes deux sensiblement au même volume de liqueur d'iode. Une opération identique à la précédente, répétée avec des papiers au gélatino bromure, a donné les mêmes résultats qu'avec les plaques (1).

2° *Affaiblissement et renforcement, décoloration des plaques anti-halo.* — On pouvait supposer que l'insolubilisation de la couche gélatinée nuirait aux diverses opérations que l'on fait subir habituellement aux plaques, affaiblissement, renforcement, ainsi que décoloration des plaques anti-halo. En faisant subir ces opérations à des plaques coupées en deux, dont une moitié avait été fixée dans le fixateur ordinaire et l'autre moitié dans le fixateur chrômé, on constate dans ce dernier cas, pour les diverses opérations, la même rapidité d'action que dans les essais témoin.

3° *Formation du voile dichroïque.* — Des plaques coupées en deux ont été développées dans un révélateur normal au diamidophénol. Une moitié de ces plaques a été plongée directement à sa sortie du révélateur (sans être lavée) dans le fixateur ordinaire, l'autre moitié a été traitée

(1) On a fixé en présence d'alun de chrôme des papiers au bromure et au chlorure, de qualités les plus diverses, sans que la pureté ait été altérée.

dans les mêmes conditions par le fixateur chrômé. Ces dernières ne présentent sensiblement pas de voile dichroïque, tandis que ce voile est très marqué dans les premières.

Les expériences précédentes montrent donc que l'insolubilisation de la couche gélatinée dans le fixage permet d'effectuer, dans des conditions normales, les traitements habituels des plaques.

Les auteurs ont examiné, en outre, quels sont les divers avantages qui peuvent résulter de l'insolubilité de la couche gélatinée dans l'eau chaude.

a) *Elimination de l'hyposulfite par lavage à l'eau chaude.* — On peut se demander si des lavages à l'eau chaude effectués sur les plaques ou les papiers, permettent d'en éliminer plus rapidement l'hyposulfite que les traitements habituels à l'eau froide.

Pour élucider ce point, dix plaques ont été développées dans un même révélateur, puis deux d'entre elles ont été fixées dans le fixateur ordinaire et les autres dans ce même fixateur additionné d'alun de chrôme et de bisulfite. Toutes ces plaques ont subi sept lavages par diffusion avec 150 centimètres cubes d'eau, les premières à la température ordinaire et les autres, par groupes de deux, aux températures de 40°, 50°, 65°, 75°. La quantité relative d'hyposulfite que renferment les eaux de lavage a été évaluée colorimétriquement après addition du nitrate d'argent.

Après le septième lavage, on constate que les eaux contiennent d'autant plus d'hyposulfite, qu'elles proviennent d'un lavage fait à température plus élevée.

Si l'on détache alors la gélatine des plaques, qu'on la traite ensuite par 50 centimètres cubes d'eau froide, puis qu'on la presse dans un nouet, on remarque qu'après quatre traitements, l'eau de lavage de la gélatine provenant des plaques traitées par l'eau à 75° ne donne plus de coloration avec le nitrate d'argent. Par contre, l'eau provenant des autres gélatines donne des colorations d'autant plus foncées qu'elle correspond à une gélatine lavée à plus basse température. L'élimination de l'hyposulfite se produit donc d'autant plus vite que la température de l'eau de lavage est plus élevée, mais la différence ainsi constatée est peu importante.

Des essais identiques aux précédents, répétés sur les papiers, nous ont donné les mêmes résultats qu'avec les plaques.

b) *Séchage rapide à chaud des plaques et des papiers.* — L'insolubilisation des couches gélatinées permet de sécher très rapidement les plaques ou les papiers à température élevée, au-dessus d'une flamme par exemple, sans risquer de fondre la couche.

Conclusions. — 1° L'addition de bisulfite de sodium dans les bains de fixage, empêche la décomposition habituelle que subit l'hyposulfite de sodium en présence des sels de chrôme ou d'alumine et permet l'addition de ces composés dans le bain de fixage sans qu'on ait à craindre la sulfuration habituelle des phototypes.

2° L'insolubilisation des couches gélatinées obtenue dans le bain de fixage en ajoutant à celui-ci de l'alun de chrôme, n'est pas modifiée par addition d'une faible quantité de bisulfite de sodium, mais est détruite si cette quantité est trop forte.

3° Les proportions d'alun de chrôme et de bisulfite les plus favorables à employer dans le bain de fixage sont : 5 grammes d'alun de chrôme et 10 à 15 centimètres cubes de sodium commercial pour un litre d'hyposulfite à 15 %.

4° Les couches gélatinées ainsi insolubilisées dans le fixage, abandonnent par lavage l'hyposulfite qui les imprègne aussi rapidement que les couches non insolubilisées. Elles peuvent subir aussi facilement que ces dernières les traitements habituels des plaques et donnent même moins facilement naissance au voile dichroïque. Enfin, elles peuvent être lavées sans inconvénient à l'eau chaude et séchées rapidement sur une flamme.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1905 ET 1906

Par **M. A. Wahl.**

Les causes de la coloration des corps. — Au fur et à mesure que nous pénétrons plus avant dans la structure intime de la matière, nous nous apercevons de l'insuffisance des théories actuelles à expliquer certaines de ses propriétés. La propriété qui nous intéresse ici c'est la *coloration*. Les matières colorantes organiques ont une coloration très intense, il existe des substances dont la composition est souvent très voisine ou même identique et qui sont incolores. Ce fait a frappé les chimistes dès l'apparition des couleurs d'aniline ; sa cause en est pourtant encore ignorée aujourd'hui. Il faut distinguer tout d'abord entre les corps colorés et les matières colorantes, car un corps peut être coloré sans pour cela posséder la propriété de teindre les fibres textiles.

D'après la théorie de Witt, si l'on introduit des groupements *auxochromes* dans une molécule *chromogène*, on obtient une matière colorante ; une molécule chromogène c'est celle qui renferme le groupe *chromophore*. Le groupe chromophore introduit dans une substance organique donne un corps coloré comme l'anthraquinone, l'azobenzène, etc. On attribue donc à ce groupement chromophore la propriété de produire la coloration. On a cherché à aller plus loin et on s'est demandé pourquoi un tel groupe d'atomes rend les corps colorés.

Il y a actuellement plusieurs théories en présence : l'une d'elles, connue sous le nom de théorie quinonique, attribue aux groupes chromophores une structure quinonique. Tandis qu'il existe un ensemble de faits qui rendent cette conception vraisemblable dans le cas du triphénylméthane, des azines, des oxazines, des thiazines, etc., on n'en connaissait aucun qui permettait d'étendre cette notion aux dérivés nitrés. Les dérivés nitrés du phénol sont incolores à l'état libre, les sels de sodium sont fortement colorés, tandis que les éthers sont à nouveau dénués de coloration. Déjà Armstrong (1) avait pensé leur attribuer une formule quinonique. Plus récemment, MM. Hantzsch et Gorke (2) ont pu isoler deux séries d'éthers des nitrophénols, les uns incolores, déjà connus, et d'autres nouveaux fortement colorés et correspondant aux sels de sodium. Il faut évidemment admettre pour ces éthers une formule isomérique, c'est-à-dire une structure quinonique.

$$X\begin{cases} AzO^2 \\ OC^nH^{2n+1} \end{cases} \qquad\qquad X\begin{cases} AzO - OC^nH^{2n+1} \\ O \end{cases}$$

Incolores — Colorés

Ces composés appelés éthers des *aci*-nitrophénols s'obtiennent dans l'éthérification des sels d'argent par les iodures alcooliques, et se forment en même temps que les éthers incolores. Ils s'en distinguent non seulement par leur coloration mais aussi par leurs propriétés chimiques et physiques : ils sont notamment plus solubles et fondent notablement plus bas. Il est intéressant de signaler que les métanitrophénols se conduisent de la même manière, les aci-métanitrophénols sont donc des dérivés de la métaquinone qui, elle, est inconnue (3). On doit les représenter par les formules

= O

AzOO Me

ou

— O

Az — OO Me

Les nitrophénols à l'état libre sont quelquefois plus ou moins colorés, cela proviendrait de ce qu'ils sont constitués par une solution solide de l'acinitrophénol dans le nitrophénol ordinaire. M. Georgievics (4) a signalé que l'acide picrique, sous l'influence de l'air et de la lumière, se transforme en un produit plus coloré et différent par ses autres propriétés, notamment ses caractères tinctoriaux. Si l'on teint la laine avec des quantités identiques d'acide picrique à chaud ou à

(1) *Proc. Chem. Soc.* (**1902**), p. 101 et 103. — (2) *D. chem. G*, t. XXXIX (**1906**), p. 1073.
(3) *D. chem. G.*, t. XXXIX (**1906**), p. 1084. — (4) *D. chem. G.*, t. XXXIX (**1906**), p. 1536.

froid, l'échantillon teint à chaud est plus foncé ; de plus, en chauffant dans l'eau celui teint à froid, sa couleur augmente d'intensité. Il semble donc que l'acide picrique puisse exister sous deux formes, une forme *aci* plus colorée qui doit être quinonique.

Enfin M. Hantzsch (1) a étendu cette manière de voir à toute une série de composés organiques dont les sels sont colorés comme les aldéhydes, les cétones phénoliques.

A cette conception pour ainsi dire chimique de la constitution des corps colorés on a opposé des théories plutôt physiques. M. Kauffmann (2), par exemple, lui oppose la théorie dite des auxochromes. Dans une série de mémoires il a montré que la plupart des molécules aromatiques qui sont incolores présentent pourtant des bandes et des plages d'absorption dans la portion invisible du spectre (3). Ces bandes d'absorption sont rejetées de plus en plus vers la partie visible par l'introduction dans la molécule de groupements très variés ; mais ceux qui ont le plus d'influence sont précisément les groupes auxochromes de la théorie de Witt. Il en conclut, que l'introduction de ces groupements modifie l'état du noyau benzénique qui ne doit pas être envisagé comme un complexe rigide mais, au contraire, comme un édifice des plus impressionnables. Il combat la théorie quinonique qui part de ce fait que tous les dérivés benzéniques vrais sont incolores, tandis qu'ils ne deviennent colorés qu'en prenant la forme quinonique. Contrairement à l'opinion de M. Hantzsch, il a démontré qu'il peut exister des dérivés nitrés des phénols qui sont colorés sans pour cela devenir quinoniques : ceci se présente pour les dérivés nitrés des éthers de l'hydroquinone qui sont jaunes à l'état libre (4).

Enfin l'étude des spectres d'absorption des dérivés organiques a également conduit MM. Baly et Stewart (5) a formuler leurs vues sur la cause de la coloration des corps. Ils admettent que dans les composés renfermant des groupements carbonyles, il se forme un mode d'oscillations spécial auquel ils ont donné le nom d'*isorropèse*.

On ne peut s'empêcher de songer qu'il existe de nombreux hydrocarbures, qui, malgré l'absence de groupements cétoniques, sont cependant fortement colorés. D'ailleurs, le nombre des fonctions chromogènes augmente de plus en plus. C'est ainsi que la p-amidobenzalacétone :

$$CH^3 - CO - CH = CH - \langle\ \ \rangle - AzH^2$$

est un composé dont les sels sont fortement colorés ; le chlorhydrate répond sans doute à la formule quinonique (6) :

$$CH^3 - CO - CH^2 - CH = \langle\ \ \rangle = AzH . HCl$$

MM. Rupe et Porai-Koschitz (7) proposent pour ces colorants le nom de *colorants méthinammonium*. L'influence des doubles liaisons carbonées sur la coloration des composés azométhiniques a fait l'objet d'une récapitulation de la part de MM. Möhlau et Adam (Voir *Zeitschr. f. Farben. Chem.* (1906), p. 377).

Produits intermédiaires.

Parmi les méthodes générales de préparation des produits intermédiaires, il faut citer la méthode de nitration par le mélange d'acide nitrique et d'anhydride acétique de Witt (8). Ce procédé n'est, à vrai dire, pas nouveau, il a déjà été employé bien souvent auparavant par Orton (9) dans le cas des amines polysubstituées, par Marquis dans la nitration du furfurane (10), par Bouveault et Wahl dans la nitration des éthers acétylacétiques (11).

Le fait le plus intéressant, c'est que dans la nitration de l'acétanilide dans ces conditions, on obtient surtout du dérivé ortho ; environ une partie de para pour trois parties d'ortho. C'est là un procédé commode d'obtention de l'orthonitraniline. La facilité avec laquelle l'orthonitroaniline prend naissance dans cette réaction rend vraisemblable la formation intermédiaire d'une nitramine qui se transpose ensuite. M. Bamberger a montré, en effet, que dans cette transposition c'est surtout le dérivé orthonitré qui prend naissance.

La même constatation a été faite par M. Francis (12) dans la nitration au moyen du nitrate de benzoyle. Celui-ci s'obtient dans la double décomposition entre le nitrate d'argent et le chlorure de benzoyle :

$$C^6H^5 - CO . Cl + AgAzO^3 = AgCl + C^6H^5 - CO . OAzO^2$$

(1) *D. chem. G.*, t. XXXIX (**1906**), p. 3080. — (2) *D. chem. G.*, t. XXXIX (**1906**), p. 1959 et 2722.
(3) *D. chem. G.*, t. XXXIII (**1900**), p. 1725 et XXXIV, p. 682 (**1901**).
(4) *D. chem. G.*, t. XXXIX (**1906**), p. 4237. — (5) *Chem. Soc.*, t. LXXXIX, p. 489 à 618.
(6) Rupe et Siebel. — *Zeitschr. f. Farben. Chem.* (**1906**), p. 301.
(7) Rupe et Porai Koschitz. — *Zeitschr. f. Farben Chem.* (**1906**), p. 317.
(8) Witt. — *D. chem. G.*, t. XXXIX, 3901 (**1906**). — (9) Orton. — *Chem. Soc.*, t. LXXXI, p. 806.
(10) Marquis. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 276. — (11) Bouveault et Wahl. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 847. — (12) Francis. — *D. chem. G.*, t. XXXIX, p. 3798.

C'est un composé très altérable qui, à l'humidité, donne un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique et qui, chauffé, fournit de l'anhydride benzoïque et des vapeurs nitreuses. Employé comme mode de nitration, il a également une tendance à fournir des dérivés ortho de préférence aux autres. Enfin tout récemment MM. Pictet et Khotinsky (1) ont pu préparer le nitrate d'acétyle en dissolvant l'anhydride nitrique dans l'anhydride acétique.

$$\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix} \Big> O + O \Big< \begin{matrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix} = 2 \,.\, CH^3 - COOAzO^2$$

C'est un liquide mobile bouillant à 22° sous 77 millimètres, fumant à l'air et se décomposant violemment lorsqu'on le chauffe. Il peut également être utilisé pour la préparation des dérivés orthonitrés ; ainsi :

le toluène donne	88 %	d'ortho	et seulement	. . . .	12 %	de paranitré
le phénol »	52 »	»	»	. . . .	48 »	»
le chlorure de benzyle donne	60 »	»	»	. . . .	40 »	»
l'acétanilide ne donne que .	100 »	»	»	. . . .	—	

Il y a déjà longtemps que MM. Nœlting et Collin (2) ont montré que la nitration des bases en solution fortement sulfurique fournit surtout des dérivés *méta*. On peut donc, en faisant varier les conditions de la nitration, orienter à volonté le groupement nitré en ortho ou en méta.

La séparation des nitrotoluènes qui s'obtiennent dans la méthode ordinaire de nitration du toluène a été tentée de diverses manières ; le procédé qui réussit le mieux consiste dans la distillation dans le vide, mais l'o-nitrotoluène pur contient toujours de petites quantités d'isomères para et méta. D'après les Farbwerke de Hœchst (3) on peut obtenir l'o-nitrotoluène pur en le faisant cristalliser. L'o-nitrotoluène a deux points de fusion ; l'un situé vers — 4° et l'autre vers — 10°,5. On congèle le mélange d'o-nitré purifié qui contient de 1/2 à 3 % d'isomères en le refroidissant entre — 5 et — 10°, puis on essore les cristaux dans une enceinte refroidie vers — 4°. L'o-nitrotoluène reste pur.

Réduction. — Quand on réduit des combinaisons o- ou p-dinitrées en solution alcaline par l'oxyde d'étain ou l'hydroxylamine, il se forme des solutions fortement colorées, lesquelles renferment des sels alcalins de produits de la réduction partielle.

$$C^6H^4(AzO^2)^2 + H^2 + 2\,KOH \quad = \quad 2\,H^2O + C^6H^4(AzO^2K)^2$$

MM. Meisenheimer et Patzig (4) attribuent à ces produits la constitution de *diaci dihydronitrobenzènes*.

$$\text{(cycle)} \begin{matrix} = AzOOH \\ = AzOOH \end{matrix} \qquad \text{et} \qquad HOOAz = \text{(cycle)} = AzOOH$$

Dans le cas des dérivés méta, il y a introduction, lors de la réduction par l'hydroxylamine libre, d'un ou de deux groupements amidés en para. M. Bamberger, à qui l'on doit l'étude systématique des produits de réduction des dérivés nitrés, a trouvé que lors de la réduction de l'o-nitrobenzaldéhyde il existe un terme intermédiaire entre le dérivé nitré et l'hydroxylamine. Ce composé auquel il a donné le nom d'*agnotobenzaldéhyde* répond à la formule $C^{14}H^{12}Az^2O^5$. Il lui attribue la constitution d'une sorte d'aldol qui résulterait de la condensation de la nitrobenzaldéhyde avec l'hydroxylamine benzaldéhyde (5).

$$C^6H^4 \Big< \begin{matrix} AzO^2 \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} OHC \\ HOHAz \end{matrix} \Big> C^6H^4 = C^6H^4 \Big< \begin{matrix} AzO^2 \\ CHOH - Az(OH) - C^6H^4 - CHO \end{matrix}$$

Les dérivés nitrés peuvent également être réduits en amines par le phosphore et l'eau en tube scellé à 100°, à une température plus élevée il se fait surtout de l'ammoniaque (6).

L'acide sulfureux peut être utilisé dans la réduction de l'azobenzène. Déjà Zinin avait trouvé que l'azobenzène en milieu alcoolique est transformé par l'acide sulfureux en sulfate de benzidine, on peut rendre cette préparation pratique en traitant les azobenzène, azotoluène en suspension dans l'acide chlorhydrique, par de l'acide sulfureux en présence d'un peu d'iode. Le sulfate de benzidine se précipite (Bodenstein) (7).

A la réduction des acides aromatiques en aldéhydes et en alcools, dont il a déjà été question

(1) *D. chem. G.* **(1907)**, t. XL, p. 1163. — (2) Nœlting et Collin. — *D. ch. G.*, t. XVII, p. 261 (**1884**).
(3) Br. français 350200 du 29 septembre **1904**.
(4) Meisenheimer et Patzig. — *D. Ch. G.*, t. XXXIX, p. 2527 et 2533.
(5) Bamberger. — *D. Ch. G.*, t. XXXIX, p. 4252. — (6) Th. Weyl. — *D. Ch. G.*, t. XXXIX, p. 4340.
(7) Bodenstein. — Patent Anmeldung B. 40600 du 29 juillet **1905**.

dans la revue précédente (*Moniteur scientifique*, **1905**, p. 500), il faut ajouter le procédé si commode de MM. Bouveault et Blanc (1). Celui-ci consiste à réduire les éthers carboxyliques par le sodium et l'alcool ; il se forme avec d'excellents rendements de l'alcool primaire correspondant. Cette transformation est également possible avec les amides (2) et est générale dans le cas des acides gras ; mais elle échoue dans le cas des éthers des acides aromatiques.

M. Sachs a indiqué un procédé qui semble très général et qui permet de préparer les dérivés amidés très facilement : il repose sur l'emploi de l'amidure de sodium (3). L'amidure de sodium, chauffé avec les acides sulfoniques, remplace le groupement SO^3H par AzH^2 ; il se montre par suite complètement analogue à la soude qui remplace le groupement SO^3H par le groupe phénol. L'analogie ressort du reste de l'examen des formules.

$$Na(AzH^2) \qquad Na(OH).$$

Non seulement les acides sulfoniques, mais aussi les naphtols, et même les hydrocarbures réagissent avec l'amidure de sodium pour fournir des amidonaphtols ou des diamines.

$$C^{10}H^7ONa + NaAzH^2 = C^{10}H^6\begin{cases} ONa \\ AzHNa \end{cases} + H^2$$

C'est ainsi que le β-naphtol fournit un mélange de 1-6-amidonaphtol et d'une petite quantité de 2-7 amido-naphtol. Ce dernier résulte d'une transposition moléculaire.

Si l'on chauffe sous pression un acide sulfonique avec un sulfhydrate alcalin, il y a remplacement de SO^3H par SH, c'est donc en quelque sorte une réduction du groupement sulfoné qui se produit. M. Schwalbe a pu ainsi préparer une série de mercaptans dérivés des acides sulfoniques (*D. chem. G.*, p. XXXIX, p. 3103, **1906**.)

Parmi les dérivés halogénés des carbures, les iodures de méthyle et d'éthyle se préparent facilement au moyen des sulfates neutres correspondants et des iodures alcalins ou alcalino-terreux en solution aqueuse (4). Le chlorure de carbone CCl^4 s'obtient d'une manière continue en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone en présence d'une substance agissant comme catalyseur (5), comme les chlorures métalliques ou les sulfures métalliques déposés sur de la ponce ou du coke. M. Ch. Combes prépare le tétrachlorure de carbone par l'action du chlorure de soufre sur le charbon également en présence de catalyseurs tels que le trichlorure d'antimoine, le chlorure d'aluminium, etc (6).

La maison Kalle après avoir montré que les sels alcalins de l'α-naphtol fournissent le monochloro-α-naphtol lorsqu'on fait agir sur eux les hypochlorites (7), a appliqué la même réaction aux sels du β-naphtol. On obtient ainsi le 1-chloro-2-naphtol dans un grand état de pureté (8). Lorsqu'on traite par un courant de chlore, l'anthracène chauffé à 220° et additionné de 1/5 de son poids de peroxyde de plomb, il se forme plusieurs produits, l'un le β-tétrachloro-anthracène, puis un autre produit peu soluble dans la benzine et qui est un mélange de hexa et de heptachloroanthracène. Il semble que ces produits contiennent deux atomes de Cl en position meso, car l'oxydation fournit des anthraquinones possédant deux atomes de Cl de moins (9).

L'Aktiengesellschaft de Berlin a breveté la préparation de dérivés des naphtimidazols qui s'obtiennent de plusieurs manières : par exemple, les azoïques dérivés de l'acide 2-naphtylamine 5-7 disulfo sont réduits et l'acide 1-2 diamido-naphtalinedisulfo est condensé avec les nitrobenzaldéhydes. Par réduction et action des acides on obtient l'imidazol correspondant :

AzH²
SO³H — [naphtalène] — Az = CH — C⁶H⁴.AzO²
SO³H

⟶

Az ⟍ C — C⁶H⁴.AzH²
SO³H — [naphtalène] — AzH
SO³H

---

(1) Bouveault et Blanc.
(2) Schenble.
(3) Sachs. — *D. Chem. G.*, t. XXXIX, p. 3006, D. R. P. 173522 du 8 décembre **1904**. Br. français 359064 2 novembre **1905**.
(4) Weinland et Schmid. — Patent Anmeldung, W. 23434, 16 février **1905**.
(5) Fèbvre. — Br. français 355423, 1er juin **1905**.
(6) Combes. — Br. français 312046 et addition du 10 août **1904**.
(7) Kalle. — Patent Anmeldung K., 27886.
(8) Kalle. — Patent Anmeldung K., 27994, 29 août **1904**.
(9) Meyenberg-Weizmann et Clayton C°. — Br. anglais 8744, 25 avril **1905**.

Ces imidazols disulfonés, chauffés avec les alcalis caustiques, sont transformés en acides oxysulfoniques (1).

$$SO^3H - C_{10}H^4(OH) \left< \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right> C - C^6H^4 . AzH^2$$

On peut obtenir les mêmes produits en préparant d'abord les monoazoïques du 2-amido-5-naphtol-7-sulfonique et condensant ceux-ci avec les aldéhydes nitrées, finalement la réduction fournit l'amido imidazol (2).

$$SO^3H - C_{10}H^4(OH)(AzH^2) - Az = Az - C^6H^4 . SO^3H \longrightarrow SO^3H - C_{10}H^4(OH)(Az = Az - C^6H^4 - SO^3H) - Az = CH - C^6H^4 - AzO^2$$

Une application intéressante des propriétés des substances colloïdales se trouve dans le brevet de Feilmann (3). Il prépare des solutions de colorants insolubles comme l'indigo, le rouge de paranitraniline rendues colloïdales par la caséine. Ces solutions peuvent servir à la teinture ou à l'impression.

L'emploi des catalyseurs devient de plus en plus fréquent dans les réactions organiques. C'est ainsi que Ulmann et Sponagel (4) ont pu obtenir facilement les éthers phényliques en faisant agir le bromobenzène sur le phénol en présence de cuivre métallique. De même l'acide anthranilique donne dans les mêmes conditions de l'acide phénylanthranilique.

$$C^6H^4 \left< \begin{matrix} AzH^2 \\ COOK \end{matrix} \right. + C^6H^5 - Br = C^6H^4 \left< \begin{matrix} AzH - C^6H^5 \\ COOH \end{matrix} \right. + KBr$$

Boguski fait usage d'aluminium en poudre dans la condensation des chlorures avec les carbures aromatiques comme la naphtaline (5).

L'action catalytique du cuivre a trouvé un emploi dans les synthèses de nouveaux dérivés de l'anthraquinone (voir au chapitre relatif à l'anthracène). La méthylamine, d'après J. Burmann (6), s'obtient en traitant l'ammoniaque aqueuse par le sulfate de méthyle ; la distillation avec la potasse du produit ne fournit qu'un mélange de monométhylamine et d'ammoniaque sans dérivés plus alcoylés.

Triphénylméthane. — L'influence des substitutions dans le noyau non amidé du vert malachite a fait l'objet d'une étude systématique de la part de MM. Nœlting et Gerlinger (7). Il existe déjà beaucoup de données sur la modification qu'apporte dans la nuance l'introduction de groupes substituants *en ortho* comme le groupe nitré, le groupe sulfo, le chlore. Tandis que le groupe carboxyle en ortho donne pendant l'oxydation des phtaléines, MM. Haller et Guyot ont montré que l'éthérification de ce groupe produit des colorants dont la nuance tire vers le bleu (8).

De l'ensemble de ces recherches il résulte que l'introduction d'une substitution en ortho donne une nuance plus bleue, tandis qu'en méta, il n'y a pas d'altération et qu'en para, la nuance devient plus jaune. Au point de vue de l'intensité de la modification, c'est le groupe phénolique qui est le moins efficace, les halogènes en ortho modifient plus la nuance que le groupe nitré qui, lui, est encore plus énergique que le groupe méthyle.

On sait que les rosanilines se laissent facilement transformer en acides sulfoniques lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique fumant ; au contraire, d'après un brevet des Farbwerke de Hœchst, les leucanilines se comportent d'une manière très différente (9). En traitant les leucani-

(1) Aktiengesellschaft de Berlin, Br. anglais 11759, 5 juin **1905**.
(2) Aktiengesellschaft de Berlin, Br. anglais 21175, 18 octobre **1905**.
(3) Feilmann. — Br. anglais 25693, 11 décembre **1905**.
(4) Ullmann et Sponagel. — *D. chem. G.*, t. XXXVIII, p. 2211.
(5) Boguski. — *D. chem. G.*, t. XXXIX, p. 2866.
(6) Burmann. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 801 (**1905**).
(7) Nœlting et Gerlinger. — *D. ch. G.*, t. XXXIX, p. 2042.
(8) Haller et Guyot. — *Comptes rendus*, CXIX, p. 206. — (9) Farbwerke D. R. P. 100556.

lines par l'acide fumant à froid, on obtient des matières colorantes bleues, sulfonées et basiques : M. Schmidlin en a fait l'étude et croit devoir leur attribuer la formule de dérivés du thioxanthène (1). L'action de l'anhydride sulfurique produit d'abord un leucodérivé qui, par oxydation, fournit le colorant bleu

$$CH\begin{cases} C_6H_4 - AzH^2 \\ C_6H_4 - AzH^2 \\ C_6H_4 - AzH^2 \end{cases} + 2\,SO^3 = 2\,H^2O + $$

AzH²
|
SO² SO²
| |
H²Az — ◯ — C — ◯ — AzH²
H

qui est ensuite oxydé pour donner ce que l'auteur appelle les *Rosanilinesulfones*.

AzH
‖
SO² SO²
| |
AzH² — ◯ — C — ◯ — AzH²

Une autre catégorie de composés sulfurés du triphénylméthane, les *carbthiols*, ont été obtenus par Lambrecht et Weil (2), en faisant agir soit l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins sur le vert malachite ou le violet cristallisé. Ces composés qui, d'après la manière ordinaire de formuler, devraient s'écrire :

$$HS - C\begin{cases} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ C^6H^5 \end{cases} \quad \text{et} \quad HS - C\begin{cases} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

sont incolores, ils se colorent instantanément au contact de l'acide acétique en perdant de l'hydrogène sulfuré tandis qu'ils peuvent être chauffés avec un excès d'acide minéral avant de se colorer. Il se forme dans ce cas des sels polyacides du carbthiol qui sont stables Comme ces composés ne présentent pas les caractères des mercaptans, il propose de leur attribuer la constitution suivante :

$$\left[(CH^3)^2AzC^6H^4\right]^2 = C - \langle\ \rangle \langle^{H}_{H} \quad (\text{pont } S)$$

Le nombre des brevets relatifs aux colorants du triphénylméthane, jadis si considérable, est maintenant très restreint. Il faut signaler la préparation d'hydrates incolores et très solubles de sels polyacides des fuchsines (3). Un procédé permettant d'obtenir des colorants acides pour mordants, au moyen de la 5-nitrobenzaldéhyde-o-sulfonée. Celle-ci se prépare en traitant la 5-nitro-2-chlorobenzaldéhyde en milieu alcoolique par le sulfite de sodium. Il y a remplacement de l'atome de Cl par le groupe SO³H

CHO — ◯ — Cl, AzO² ⟶ CHO — ◯ — SO³H, AzO²

L'aldéhyde est alors condensée avec l'éthylbenzylaniline et la leucobase sulfonée, puis réduite,

(1) Schmidlin. — *D. ch. G.*, t. XXXIX, p. 4205.
(2) Lambrecht et Weil. — *D. ch. G.*, t. XXXVII, 3058, t. XXXVIII, 270.
(3) DRP. 163104.

diazotée et combinée à l'acide salicylique. Finalement on oxyde par le peroxyde de plomb, ce qui donne un colorant vert teignant sur mordant (1). D'après l'Aktiengesellschaft (2), on prépare l'acide tétraméthyldiamidodiphénylméthanesulfonique en condensant un mélange de diméthylaniline et de diméthylanilinemétasulfo avec l'aldéhyde formique en solution sulfurique étendue. L'oxydation fournit l'hydrol qui est ensuite condensé avec les amines pour donner des violets acides.

Phtaléines. — La constitution des phtaléines et des rhodamines donne encore toujours lieu à d'intéressantes discussions et suscite de nombreux travaux. Richard Meyer admet que les sels colorés des phénolphtaléines sont de constitution lactoïde ; un de ses arguments les plus sérieux réside dans ce que l'hydroquinonephtaléine fournit des sels colorés. Si l'on veut admettre pour eux la formule quinonique on arrive à un dérivé de la métaquinone :

$C^6H^4 — COOH$; C ; OH — ; = O ; O

M. Meyer considère que la nouvelle théorie de Baeyer sur la valence spéciale du carbone (carbonium) suffit à expliquer la coloration des phtaléines : le chromophore serait le groupement. C ~~~ O avec une valence en zigzag (3). MM. Green et Perkin (4), au contraire, ont toujours été partisans de la constitution quinonique des sels colorés aussi bien de la phénolphtaléine que de la phtaléine de l'hydroquinone.

$C^6H^4 — COOK$; C ; OH — ; = O

$C^6H^4 — COOK$; C ; HO — ; — O ; O

Cette manière de voir se trouve singulièrement fortifiée par la découverte des éthers carboxylés colorés par Green et King (5). Quoiqu'il n'ait pas été possible jusqu'ici d'isoler l'éther quinonique de la phénolphtaléine, son existence est mise hors de doute : en chauffant la phénolphtaléine avec du sulfate neutre de méthyle on obtient une solution rouge intense qui renferme l'éther éthylique. L'hydroquinonephtaléine, traitée par l'acide chlorhydrique en solution méthylalcoolique, donne un corps cristallisé qui n'est autre que le chlorhydrate de l'éther méthylique quinonique :

$C^6H^4 — COOCH^3$; C ; HO — ; — OH ; O ; Cl

le chlorhydrate de l'hydroquinonephtaléine elle-même se forme en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans sa solution acétique : ces sels sont des corps cristallisés qui appartiennent à la série des sels *oxonium*. Les sels correspondants de la galléine ont été préparés également par Heller (6). On connaît maintenant de nombreux exemples de formation de sels par l'intermédiaire de l'oxygène basique, notamment dans la série du pyrane, comme l'ont montré les travaux de M. Fosse, de M. Blaise et Gault en France et de M. Bülow en Allemagne. Les sels de pyriles possèdent, d'après MM. Haller et Fosse (7), la constitution suivante :

CH ; O — X

Enfin les rhodamines et leurs bases ont été étudiées par MM. Nœlting et Dziewonski (8). Les rhodamines monoalcoylées peuvent s'obtenir, d'après la Badische Anilin und Soda Fabrik (9), en condensant la phtali-

(1) Farbwerke de Hœchst, Br. anglais 17382, 28 août **1905**.
(2) Aktiengesellschaft, Br. anglais 25498, du 7 décembre **1905**.
(3) Meyer et Spengler. — *D. Chem. G.*, t. XXXVIII, p. 1318 (**1905**).
(4) Green et Perkin. — *Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 398.
(5) Green et King. — *D. Chem. G.*, t. XXXIX, p. 2365 (**1906**).
(6) Heller. — *Zeitschr. f. Farben. Chem.*, **1905**, p. 266.— (7) *Ann. chim. et phys*, t. II, p. 283 (**1904**).
(8) *D. Chem. G.*, t. XXXVIII, p. 3516 et t. XXXIX, p. 2744.
(9) Badische (Br. anglais 23198, 27 octobre **1904**, 10 août **1905**).

mide avec les monoalcoylmétaamidophénols en présence d'acide borique. Il se forme comme produit intermédiaire, la monoalcoylamidohydroxybenzoylbenzamide.

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>AzH + C^6H^4\left<\begin{matrix}AzHR\\OH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left<\begin{matrix}CO - AzH^2\\CO - C^6H^3\left<\begin{matrix}OH\\AzHR\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Cette amide est ensuite saponifiée et l'acide correspondant est condensé avec le métaamidophénol ou le métaamidocrésol en solution sulfurique.

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}COC^6H^3\left<\begin{matrix}OH\\AzHR\end{matrix}\right.\\COOH\end{matrix}\right. + C^6H^4\left<\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right. = C^6H^4 - CO \ldots C\left<\begin{matrix}C^6H^3 - AzH^2\\ >O \\ C^6H^3 - AzHR\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Ces monoalcoylrhodamines ainsi que leurs éthers carboxylés possèdent des nuances plus jaunes que les dialkyl et tétraalcoylrhodamines déjà connues.

Acridines. — Un nouveau mode de synthèse très général des acridines a été indiqué par Ullmann et Ernst (1). Il consiste à préparer le chlorure de l'acide o-chloro-nitrobenzoïque, de le condenser avec la benzine sous l'influence du chlorure d'aluminium, puis de chauffer la nitrochlorobenzophénone ainsi obtenue avec des amines et de la potasse.

C^6H^5 — CO ; AzO^2 — ; AzH ; $= H^2O +$; C^6H^5 — C ; AzO^2 — ; Az

En appliquant la méthode de condensation au moyen du cuivre, dont il a déjà été question au cas du dibromobenzène et de l'acide anthranilique, il se forme de l'acide p-phénylènedianthranilique qui, chauffé avec l'acide sulfurique, donne la quinacridone.

— AzH ; — COOH ; CO^2H — ; — AzH — ; $= 2H^2O +$; AzH ; CO ; CO ; AzH

Les oxynaphtacridines ont été préparées par C. Baezner en traitant les dioxynaphtalines par les nitrochlorures de benzyle et un agent réducteur acide (2). Il se forme dans cette action des produits secondaires qui sont constitués par des diacridines. Avec la 2-7-dioxynaphtaline il se fait :

AzH^2 — ; — AzH^2 ; CH CH ; Az ; Az

Anthracène. — Les dérivés de l'anthracène ont fait l'objet depuis quelque temps d'un nombre considérable de travaux intéressants soit au point de vue théorique et scientifique purs, soit aussi par leurs applications industrielles. Pendant une assez longue période, les recherches des chimistes ont porté uniquement sur les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone ou plus spécialement de l'alizarine. D'après la règle de Liebermann et Kostanecki, les colorants de ce groupe ne peuvent offrir d'intérêt que s'ils renferment au moins deux groupements phénoliques dans la position qu'ils occupent dans l'alizarine.

---

(1) Ullmann et Ernst. — *D. chem. G.*, t. XXXIX, p. 298 et 356.
(2) C. Baezner. — *D. chem. G.*, t. XXXIX, p. 2438 et 2650 (**1906**).

Dans la précédente *Revue* (1) nous avons déjà signalé l'importance qu'ont pris les colorants amidés ou arylamidés dérivés de l'anthraquinone et qui, pour la plupart, teignent la laine à la manière habituelle des colorants acides. Depuis deux ans, on a préparé de nouveaux dérivés renfermant outre le chromophore cétonique de l'anthraquinone de nouveaux groupements dont l'action vient s'ajouter à ceux-ci.

Parmi les travaux synthétiques effectués à partir de l'anthraquinone, il faut citer en premier lieu les intéressantes recherches de M. Guyot et de ses élèves qui viennent compléter celles de MM. Haller et Guyot. Par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la β-méthylanthraquinone il se forme un dihydrure de méthylanthracène p-dihydroxylé-p-diphénylé symétrique (2). Ce composé jouit de propriétés oxydantes très énergiques, il est capable d'oxyder la diméthyl-p-phénylènediamine et de la transformer en rouge de Würster en perdant ses deux groupes hydroxyles

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(OH)(C^6H^5) \\ C(OH)(C^6H^5) \end{matrix}\right\rangle C^6H^3 - CH^3 = O + H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(C^6H^5) \\ | \\ C(C^6H^5) \end{matrix}\right\rangle C^6H^3 - CH^3$$

Le carbure ainsi obtenu est coloré, il est probable qu'il doit posséder une constitution orthoquinonique comme le diphénylanthracène déjà décrit par MM. Haller et Guyot (3).

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(C^6H^5) \\ C(C^6H^5) \end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

Ce dernier composé a été obtenu par voie synthétique différente de celle-ci.

L'action des réactifs de Grignard sur les éthers phtaliques neutres a conduit MM. Guyot et Catel à des dérivés du furfurane (4), dans le cas du bromure de phénylmagnésium il se forme le triphényl-oxy-αα'-benzo, ββ'-dihydro-αα'-furfurane, celui-ci réduit fixe H^2 et donne l'orthobenzhydryltriphénylcarbinol :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(C^6H^5)(OH) \\ C(C^6H^5)(C^6H^5) \end{matrix}\right\rangle O + H^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(C^6H^5)(C^6H^5) - OH \\ CHOH - C^6H^5 \end{matrix}\right.$$

enfin ce dernier déshydraté par l'acide sulfurique concentré donne finalement le diphénylanthracène.

Ces réactions ont été étendues à de nombreux dérivés (5). L'anthrone, qui réagit souvent sous une forme tautomérique, se condense avec les aldéhydes pour donner des combinaisons benzylidéniques (6).

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(=CHR) \\ CO \end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

L'anthracène peut donner naissance théoriquement à plusieurs quinones : l'anthraquinone ordinaire ou quinone 9-10, la quinone 1-2 et la quinone 1-4.

(structures : quinone 1-2 — CH, CH, =O, —O ; quinone 1-4 — CH, CH, =O, =O)

(1) *Moniteur scientifique*, **1905**, p. 511.
(2) Guyot et Staehling. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 1104 (**1905**).
(3) Haller et Guyot. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 795 (**1904**).
(4) Guyot et Catel. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 551 (**1906**).
(5) Guyot et Staehling. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 1144 et 1153.
(6) Haller et Padova. — *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 857.

La quinone 1-2 a été déjà décrite par Lagodzinski, la quinone 1-4 qui, jusqu'ici, était inconnue vient d'être préparée par H. Dienel (1) par un procédé analogue à celui qui permet d'obtenir les quinones de la naphtaline. L'α-anthrol nitrosé fournit un mélange de deux isomères faciles à séparer : le β et l'α' nitroso α anthrol. Ces deux nitrosés sont ensuite réduits puis oxydés séparément : ils fournissent respectivement la 1-2 et la 1-4 anthraquinone.

L'anthracène soumis à la réduction par le procédé de Sabatier et Senderens a fourni à M. Godchot (2) des hydrures d'anthracène. La réduction de l'alizarine qui a déjà fait l'objet de recherches de la part de Rœmer (3), il y a déjà longtemps, a été reprise par M. Prudhomme. Rœmer avait montré que dans certaines conditions, l'alizarine fournit une désoxyalizarine : renfermant trois groupements alcooliques, car elle donne un triacétylé. M. Prudhomme, en réduisant l'alizarine par le zinc et un acide obtient, suivant les conditions, trois produits différents, l'un brun, l'un vert et l'autre jaune (4). Tous trois, dissous dans l'ammoniaque, donnent au bout de quelques jours une solution violacée d'où les acides précipitent un corps violet foncé. Ce même composé s'obtient en dissolvant la désoxyalizarine de Rœmer dans l'ammoniaque au moment même de sa formation, puis précipitant par un acide. Si, au contraire, on précipite d'abord la désoxyalizarine lors de sa préparation et qu'on la dissolve seulement ensuite dans l'ammoniaque, on obtient une solution bleue d'où les acides précipitent un corps rouge carmin. Cette réaction a été étudiée par les Farbenfabriken à Elberfeld ; il en résulte que le corps formé dans le premier cas est l'*alizarinimide* (I) déjà obtenue par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'alizarine. Il est probable que le corps rouge constitue l'isomère du précédent (II).

A cette méthode de préparation des imides de l'anthraquinone, M. Prudhomme en ajoute une autre, consistant à chauffer les oxyanthraquinones avec les sels ammoniacaux tels que le sulfocyanate, ou mieux les sels ammoniacaux des acides gras en présence de glycérine à 200°C. (5). Voir aussi l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine (Scholl et Parthey (6). Au point de vue des applications industrielles de méthodes nouvelles de préparation de colorants anthracéniques, celles-ci sont, pour ainsi dire, la propriété exclusive de la Badische Anilin und Sodafabrik et des Farbenfabriken Bayer. Ces maisons ont contribué pour la plus grande partie à cet essor nouveau des dérivés de l'anthracène. Ce sont d'abord des actions catalytiques intéressantes comme, par exemple, celle des composés du mercure ou du sélénium dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'anthraquinone, les oxy ou les amidoanthraquinones (7). Il y a oxydation et introduction de groupes hydroxyles dans ces molécules. L'action de l'acide sulfurique ou des agents de sulfonation sur les oxyanthraquinones en présence d'anhydride borique a permis de préparer l'acide sulfonique de la trioxyanthraquinone 1-4-8 :

Les azines de l'anthraquinone dont l'indanthrène est un des premiers représentants connus, ont donné lieu à plusieurs demandes de brevets. Dans la dernière *Revue* nous avons signalé la formation d'azines en traitant d'après le brevet anglais 7692 des Farbenfabriken les α-amido-β-bromo ou α-bromo-β-amido-anthraquinones par les agents faiblement alcalins (8). On obtient des produits identiques en faisant passer un courant de chlore ou en traitant par le brome les α amido-anthraquinones à haute température ; il se forme un produit cristallisé en aiguilles bleues (9). On réalise encore la formation d'azine en traitant par l'acétate de sodium anhydre et le cuivre, les α_1-β_2-dibromo-β_1-amido-anthraquinones (10).

(1) Dienel. — *D. chem. G.*, t. XXXIX, 926 (**1906**).
(2) Godchot. — *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1202 (**1906**).
(3) Rœmer. — *D. chem. G.*, t. XIV, p. 1260. — (4) Prudhomme. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 71.
(5) Prudhomme. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, p. 666 (**1906**).
(6) Scholl et Parthey. — *D. Chem. G.*, t. XXXIX, p. 1201.
(7) Farbenfabriken Bayer D. R. P., 162035, 19 mars **1904**. — (8) *Moniteur scientifique*, **1905**, p. 513.
(9) Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 28734, 29 décembre **1904** et D. R. P. 161923, 1er juin **1904**.
(10) Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 12757, 20 juin **1905**.

L'indanthrène lui-même est converti en un nouveau produit plus solide lorsqu'on le traite par le perchlorure d'antimoine ([1]). Enfin les azines ou les hydroazines qui dérivent de l'α_1-amido-β_1-bromo-anthraquinone fournissent des colorants pour coton verts à bleu-verts, quand on les traite par l'aldéhyde formique en solution sulfurique ([2]).

Les dérivés de la *Benzanthrone* (les cyananthrènes) : qui ont été obtenus jusqu'ici en traitant la β-amidoanthraquinone, ou l'anthraquinone elle-même avec la glycérine en solution sulfurique sont maintenant beaucoup plus nombreux. Cette réaction a été étendue par la Badische Anilin und Soda Fabrik à une foule de composés. Ainsi les oxyanthraquinones, comme l'alizarine, la quinizarine ou leurs dérivés hydrogénés subissent la même condensation en présence de glycérine.

L'alizarine fournit un produit qui teint sur mordants d'alumine en nuance brun-jaune ([3]). De même, les α-amidoanthraquinones fournissent des corps à noyau benzanthronique, qui chauffés avec les alcalis, forment des violets teignant le coton en cuves ([4]). Les chloro anthraquinones traitées de même fournissent des bleus analogues à l'indanthrène ([5]). Enfin il en est encore de même avec les naphtoanthraquinones ([6]).

Les colorants ainsi obtenus peuvent à leur tour être modifiés par l'action des divers réactifs ; ainsi les colorants de la benzanthrone sont susceptibles d'être nitrés ce qui fournit des verts pour coton ([7]), le cyananthrène, traité par le brome en solution acétique donne des produits teignant sur cuve en bleu violet ([8]).

A côté de ces matières colorantes renfermant des groupements atomiques déjà connus quoique depuis peu de temps, il en existe un assez grand nombre possédant des constitutions entièrement nouvelles et assez bien établies. Quelques-uns de celles-ci dérivent de la β-méthylanthraquinone et les groupes méthyles interviennent plus ou moins directement dans la réaction. Ainsi quand on chauffe la β-méthylanthraquinone avec la potasse alcoolique ou avec un lait de chaux, elle se transforme en matière colorante ne contenant naturellement pas d'azote. La composition correspond à peu près à un produit de la constitution :

Ce produit teint en cuve le coton en brun rouge, et cette teinture devient jaune clair et très solide sous l'influence des hypochlorites, rappelle celle du flavanthrène ([9]).

La β-méthylanthraquinone fondue avec du soufre et des sulfures alcalins fournit également des matières colorantes jaunes pour coton (Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 20359, 9 octobre **1905**).

Quand on traite les dérivés halogénés de la méthylanthraquinone tels que le 1-chloro-2-méthylanthraquinone par le cuivre, il y a soudure des deux molécules et formation d'un complexe nouveau le 2-2'-diméthyl, 1-1'-dianthraquinonyle :

(1) Badische, Br. anglais 17242, 25 août **1905**. — (2) Farbenfabriken, Br. anglais 20527, 23 septembre **1904**. — (3) Badische, Br. anglais 28593, 28 décembre **1904**. — (4) Badische, Br. anglais 3819, 27 janvier **1905**. — (5) Badische, Br. anglais 7022, 3 mars **1905**. — (6) Badische, Br. anglais 853, 16 janvier **1905**. — (7) Badische, Br. anglais 1818, 30 janvier **1905**. — (8) Badische, Br. anglais 22519, 3 novembre **1905**. — (9) Badische, Br. français 355100.

Il en est de même lorsqu'on décompose les diazoïques de la 1-amido-2-méthylanthraquinone par le cuivre en présence d'anhydride acétique. Enfin, pour convertir ces nouveaux produits en matières colorantes, il faut les traiter par des agents déshydratants, tels les alcalis par exemple. On obtient alors des produits formant des cuves d'où le coton est teint en orangé [1]. Il est vraisemblable que dans la formation de la matière colorante les groupes méthyliques interviennent par exemple de la manière suivante :

CO — CH^3 — CO | CO — CH^3 — CO = $2 H^2O$ + CO, C, CH, CH, C, CO

On obtient aussi des nouveaux complexes dans lesquels les deux molécules anthraquinoniques au lieu d'être unies directement le sont par l'intermédiaire d'un atome d'azote. Ce sont des dérivés de la dianthraquinonylamine. Ils s'obtiennent par exemple, en traitant l'acétyl, 1-amido 4-halogénométhylanthraquinone par la 1-amido méthylanthraquinone [2] :

AzH . Ac — CO — CH^3 — CO — AzH — CO — CH^3

L'action de l'1-amidoanthraquinone sur la 2-chloroanthraquinone ou inversement donne la dianthraquinonylamine ; celle-ci sulfonée fournit des colorants bruns pour laine [3]. Par nitration et réduction au moyen du sulfure de sodium on obtient au contraire des bleus teignant en cuve le coton [4].

Depuis que les recherches de Scholl et Berblinger ont démontré que l'indanthrène est une azine de l'anthraquinone, on s'est efforcé d'obtenir des azines par condensation des diamines avec les dicétones α. La préparation des orthodiamines du groupe de l'anthracène a été réalisée par les Farbenfabriken Bayer : Pour cela on commence par préparer les uréthanes des amidoanthraquinones en les condensant avec l'éther chlorocarbonique. Ces uréthanes sont ensuite nitrés, réduits et saponifiés. Le groupe nitré se place dans ces conditions en ortho par rapport au groupement amidé. L'orthodiamine est alors condensée avec une α-dicétone comme la phénanthrènequinone ou la naphtoquinone.

CO — AzH^2 — AzH^2 — CO + O = (O) = $2 H^2O$ + CO — Az = — Az = — CO

Ces azines ainsi préparées sont des colorants formant des cuves d'où le coton est teint en nuances variables avec les composants [5].

Les diamidoanthraquinones ont aussi fait l'objet de recherches systématiques de la part de MM. Nœlting et Wortmann (*D. chem. g.*, t. LIX, 637, **1906**).

Quand on réduit la dinitroanthrarufine disulfonique par les réducteurs ordinaires, on obtient le dérivé diamidé qui constitue l'*alizarine saphyrol* B ; si l'on fait la réduction par l'acide sulfhydrique en milieu acide, on obtient au contraire des colorants verts [6]. *(A Suivre).*

(1) Badische, Br. anglais 14578, 14 juillet **1905**. — (2) Badische, Br. anglais 19200, 5 avril **1905**.
(3) Badische, Br. anglais 19199, 3 janvier **1904**. — (4) Badische, Br. anglais 13057, 5 juin **1906**.
(5) Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 12756, 20 juin **1905**, Br. français 355326.
(6) Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 20359, 19 oct. **1905**.

UNE NOUVELLE MÉTHODE D'ESSAIS DES COLLES ET GÉLATINES

Par **M. V. Cambon.**

Le nombre des procédés proposés pour essayer les colles et gélatine est considérable ; mais cette multiplicité même de méthodes démontre qu'aucun d'eux n'est parfaitement satisfaisant.

Le *Moniteur Scientifique* de novembre 1905 a consacré à cette question un important article qui dès le début constate *qu'aucune méthode n'est exempte de critiques et n'est capable de fournir des résultats certains.*

Dans un ouvrage sur la *fabrication des colles* actuellement en préparation chez MM. Dunod et E. Pinat, nous avons exposé un procédé qui, à l'aide d'un appareil très simple que nous avons imaginé, donne des résultats précis et permet de comparer et surtout de classer les colles aussi bien que les gélatines d'après leur pouvoir adhésif.

Voici les considérations qui servent de base à ce système d'application des produits.

La valeur d'une colle ou d'une gélatine repose sur son pouvoir adhésif, ce qu'en terme de métier on appelle le nerf de la colle.

Et d'abord en quoi consiste-t-il ? Dans la propriété que possède la colle d'adhérer fortement, après séchage, aux objets sur lesquels on la dépose, et à tenir solidement réunis l'un à l'autre ceux entre lesquels on l'interpose. Ce plus ou moins de *pouvoir adhésif* est le véritable critérium de la valeur d'une colle.

Si l'on fait bouillir longtemps un bouillon, ce pouvoir s'atténue, puis disparaît, en même temps que la faculté de se prendre en gelée par le refroidissement. Ces deux propriétés sont donc solidaires l'une de l'autre, ou plus exactement elles n'en font qu'une.

On peut considérer la prise en gelée comme une immobilisation des molécules de la colle, par suite de l'adhérence qu'elles ont entre elles ; cette immobilisation est favorisée par la concentration et la dessiccation et contrariée par l'élévation de la température. Plus un bouillon a tendance à se gélatiniser malgré l'élévation de la température, plus la colle qu'il contient est de qualité supérieure. D'où ce principe universellement quoique inconsciemment reconnu, *que la meilleure colle est celle dont le bouillon*, à concentration égale, *se prend en gelée à la température la plus élevée*, ou ce qui revient au même, *celle dont la gelée fond le moins facilement.*

Quand un bouillon a perdu tout son nerf par suite d'ébullition prolongée ou de fermentation anormale, il ne gélatinise plus et il n'a plus aucun pouvoir adhésif.

En conséquence, *comparer les points de fusion des gelées de plusieurs colles différentes c'est mesurer la valeur respective de ces colles ;* en admettant toujours que ces gelées contiennent la même proportion de colle et d'eau.

Partant de ce principe nous avons imaginé, d'accord avec M. Eugène Bergmann, de Magdebourg, un appareil que nous croyons appelé à rendre de signalés services, tant aux producteurs pour l'étude méthodique et journalière de leur fabrication, qu'à la clientèle pour la guider avec certitude dans ses achats.

Fusiomètre. — Nous avons donné à cet appareil le nom de *fusiomètre*, qui indique de suite que c'est sur la recherche du point de fusion des gelées qu'il repose essentiellement.

Dans une coupelle de laiton poli, *c* légèrement conique, à fond plat et de quelques centimètres cubes seulement de capacité, on verse le bouillon à essayer, en ayant soin de ne pas la remplir, de telle façon qu'un petit cylindre plein, *b* métallique, d'un diamètre maximum égal à celui du fond de la coupelle, et déposé debout dans cette coupelle, ne fasse point déborder le liquide ; ceci fait, on laisse gélatiniser le bouillon en le maintenant dans un milieu froid.

Quand la gélatinisation est complète, cet ensemble, coupelle, gelée, petit cylindre, ne forme plus qu'une seule masse solide.

Suspendons le petit cylindre à une potence S à l'aide d'un fil ; tout le système restera ainsi en l'air ; tout à côté de la coupelle, suspendons un thermomètre précis, gradué en dixièmes de degré, dont la boule devra se trouver au niveau du cylindre ; puis, tout en les maintenant suspendus, immergeons de quelques centimètres coupelle et thermomètre dans un verre de Bohême V aux trois quarts plein d'eau, de telle façon que la boule du thermomètre et la coupelle soient au moins 4 centimètres au dessus du fond du verre ; chauffons ce verre de Bohême sur un bain-marie M, tres lentement, de telle sorte que la température de l'eau du verre ne monte pas plus d'un degré toutes les trois minutes, et observons le phénomène, en évitant toute agitation du liquide. A un moment donné, la température de l'eau atteindra la température de fusion de la gelée contenue dans la coupe ; comme le laiton est très bon conducteur, cette température se transmettra instantanément et simultanément à tous les points de la surface de la gelée en contact avec la paroi de la coupelle ; la gelée fond ainsi superficiellement et, brusquement, la coupelle s'en détache et tombe au fond du vase, avec un petit bruit sec ; on lit alors rapidement la température marquée par le thermomètre ; c'est rigoureusement celle du point de fusion de

la gelée, ou de prise en gelée du bouillon. On peut recommencer l'expérience, autant de fois qu'on le désire, on retrouve que la chute se fait toujours au même point thermométrique à 1/5 de degrés près.

Au lieu d'une coupelle et d'un cylindre (ensemble que nous désignerons sons le nom de fusiomètre), nous en pouvons immerger ensemble 2, 3, 6 dans le même verre de Bohême ; à la condition que les coupelles soient de même calibre, de même poids et au même niveau, elles tomberont au fond avec un synchronisme parfait, c'est-à-dire à moins de 15 secondes les uns des autres ; or 15 secondes représentent moins d'un dixième de degré thermométrique.

Le fusiomètre construit avec soin, et l'expérience étant conduite avec toutes les précautions que comporte une mesure de précision, donne des indications mathématiquement exactes.

Emplois du fusiomètre. — L'utilité de cet appareil s'étend, aussi bien à l'analyse des bouillons au cours de la fabrication, qu'à l'appréciation des colles mises sur le marché.

1° *Emploi dans la fabrication.* — En opérant un ou plusieurs essais quotidiens au fusiomètre, le fabricant se rendra compte rigoureusement jour par jour de la qualité de ses bouillons.

Il faudra toutefois, pour les comparer entre eux, ramener constamment les mêmes espèces de bouillon au même pourcentage de colle.

S'agit-il d'un bouillon de colle ordinaire : 15 °/₀ nous paraît une richesse convenable ; on l'y ramène au moyen d'une addition calculée d'eau tiède, après avoir pris le pourcentage initial au gélatinomètre.

Fig. 1.

Le fabricant pourra étudier ainsi, notamment, l'influence, sur la qualité de ses bouillons, de la chaleur estivale, d'une ébullition plus ou moins prolongée, de la concentration à l'air libre et dans le vide.

Il pourra comparer le nerf d'un bouillon qui n'a pas encore été concentré, avec celui du bouillon fait avec une colle fondue dans l'eau, et ramené à la même teneur que le premier.

Une des expériences les plus intéressantes et les plus décisives sera celle de la détermination de la température extérieure maxima à laquelle la fabrication pourra rester possible.

On sait qu'on ne peut pas concentrer un bouillon au delà de 50 °/₀ de colle ; plus concentré, le bouillon devient un sirop presque impossible à manier. Prenant donc, cette fois sans les diluer, des bouillons à 40 °/₀, 45 °/₀, 50 °/₀, on déterminera par l'essai au fusiomètre quelle est la température à laquelle fond leur gelée. Fond-elle à 27°, par exemple, et la température atmosphérique minima est-elle de 28°, sans moyen artificiel de la diminuer ?

C'est un avertissement précis que la fabrication devient impossible.

De même, connaissant le degré de fusion des plaques de gelée concentrée et coulée, on peut également circonscrire entre des limites déterminées la chaleur à donner au début aux séchoirs qui doivent les recevoir.

Toutes ces observations et ces divers essais s'appliquent aussi bien aux bouillons de gélatine et de colle-gélatine, qu'aux bouillons d'autoclave.

2° *Emploi dans les transactions commerciales.* — On peut comparer entre elles, à l'aide du fusiomètre, toutes les colles et gélatines et leur attribuer à chacune une classification numérique, rigoureusement proportionnelle à leurs qualités adhésives.

Il faut, pour cela, se fixer une base comme point de départ, c'est-à-dire comparer entre elles des colles ou gélatines ramenées au même pourcentage de colle. Il nous a paru, après de nombreuses expériences, que 20 °/₀ de colle est la proportion la plus convenable.

On pèse très exactement 10 grammes de la colle ou gélatine à essayer ; on verse ces 10 grammes dans un grand tube à essai, on y ajoute 40 grammes d'eau, on bouche le tube et on laisse gonfler pendant douze heures au moins ; puis on chauffe le tube *bouché* au bain-marie tiède pour fondre la gelée et on agite pour rendre le bouillon homogène.

Après quoi, on fait l'essai au fusiomètre comme il a été dit plus haut. Le chiffre thermométrique en unités et dixièmes, est appelé *degré* de la colle ; il varie de la gélatine la plus belle à la colle la plus ordinaire, entre 36 et 24 pour une teneur de 20 °/₀.

Si l'on fait des essais simultanés ou successifs avec une même colle, mais en prenant des proportions croissantes de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 p. °/₀, on trouve des degrés de fusion de plus en

plus élevés, et si on les reporte sur un tableau en prenant pour abscisses les points de fusion, et pour ordonnées les températures, on peut construire une ligne qui est la représentation graphique des points de fusion de cette colle ou de cette gélatine aux diverses températures et aux diverses pourcentage.

Mesure exacte de la proportion de colle contenue dans un bouillon. — Pour mesurer approximativement la teneur de colle que contient un bouillon donné, on se sert couramment du *gélatinomètre*.

Le gélatinomètre est un volumineux aréomètre dont l'ampoule contient un thermomètre. Il est gradué de telle façon que, plongé dans un bouillon, quelle que soit la température, si au nombre des degrés du seul aréomètre on ajoute les degrés marqué sur le thermomètre par le numéro du mercure en dessus d'une ligne tracée sur l'échelle, ou qu'on en retranche les degrés marqués au-dessous, on a le pourcentage de la colle contenu dans le dit bouillon.

Cet instrument donne une approximation de 1/2 °/₀ mais quand on veut une approximation rigoureuse de la quantité de colle sèche contenue dans le bouillon, on peut l'obtenir en une heure à l'aide d'un procédé que nous avons imaginé.

Il exige l'emploi d'une balance-trébuchet sensible au milligramme, d'untube à essai de 12 à 15 millimètres de diamètre sur 15 à 20 centimètres de longueur et une tige métallique fine T dont les deux tiers (16 centimètres environ) sont rectilignes et le tiers (8 centimètres environ) est replié en forme de ressort à boudin (*fig.* 2). Il faut avoir également une petite calotte de caoutchouc C percée dans son milieu d'un petit orifice, ou, à la rigueur, un bouchon en caoutchouc troué pour obturer le tube à essai.

Dans ce tube, on verse le bouillon où l'on veut doser la colle, de façon qu'il y occupe une hauteur d'environ 8 centimètres (il est inutile de la mesurer) ; puis on ferme le tube avec la calotte ou le bouchon, de manière à éviter l'évaporation, en même temps qu'on le maintient assez chaud pour qu'il ne se prenne pas en gelée. Ceci fait, on pèse le tout, tube, calotte et bouillon à 1 milligramme près ; on trouve un poids P.

Antérieurement on avait, dans l'intérieur de la spirale de la tige métallique, inséré un morceau carré de papier-filtre, préalablement desséché à 40 ou 50° et plissé à petits plis parallèles, et pesé ensemble, la tige métallique et le papier ; on avait relevé unpoids p.

On introduit tige et papier dans le tube à essai en soulevant le bouchon et en faisant passer la tige, par son extrémité rectiligne, au travers de l'orifice étroit percé dans le caoutchouc, et on fait baigner la spirale et le papier dans le bouillon dont ils s'imprègnent. On soulève ensuite la tige, de façon que la spirale ne baigne plus et, maintenue par frottement dans le caoutchouc, on la laisse s'égoutter pendant quelques secondes ; après quoi on enlève de nouveau le bouchon et on en retire la tige, en évitant de toucher la partie mouillée ; on pèse de nouveau le tube, le bouchon et le reste du bouchon ; on trouve le P′. P — P′ représente le poids de bouillon enlevé par le papier. Quant à la tige métallique et au papier imprégné de bouillon, on les porte au séchoir à colle, d'abord dans le courant d'air froid pour faire figer la colle et commencer la dessiccation, puis dans le courant d'air chaud, pour l'achever. Vu la grande surface d'évaporation que présente le papier encollé, le séchage se fait en quelques instants. On pèse de nouveau cette tige et le papier desséchés ; on trouve un poids p' ; $p' - p$ représente le poids de colle sèche contenue dans le bouillon dont le papier s'était imprégné : le rapport $\frac{p' - p}{P - P'}$ donne la proportion de colle contenue dans le bouillon.



Fig. 2

Si l'on craint que la colle du papier ne soit pas absolument desséchée, on peut remettre la tige et le papier au séchoir et voir au bout d'une heure par exemple, si le poids p' reste constant.

Ce procédé est rigoureusement exact. Si le papier a enlevé par exemple 1 gramme de bouillon, et que ce bouillon contienne 21,30 °/₀ de colle, $p' = p$ sera égal à 0,213. Or, le trébuchet sensible au milligramme donnera aisément une telle approximation. On peut ainsi contrôler les indications du gélatinomètre.

Mais il faut avoir soin de ne pas mettre le papier encollé en dessiccation à plus de 35° de température ; de plus il ne faudrait pas tenter de remplacer la pesée du tube par des mesures volumétriques ; on commettrait de fortes erreurs dues à l'incertitude sur la densité exacte, aux bulles d'air, à la viscosité du ménisque, etc.

L'emploi simultané des deux appareils est donc nécessaire aux fabricants pour apprécier jour par jour la qualité de leurs produits fabribués.

Mais le *fusiomètre* suffit seul pour la recherche de la valeur marchande des colles et gélatines livrées au commerce.

CAOUTCHOUC

Action de l'oxygène de l'air sur le caoutchouc para.

Par **M. Edgar Herbst.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXIX (**1906**), 523).

L'oxydation du caoutchouc est un fait bien connu. Spiller (*Journal Chem. Soc.* [2] 3, 44) et C. O. Weber (*Ber.*, XXXIII (**1900**), 783-784) l'ont signalée pour des dissolutions ou des feuilles de para laissées au contact de l'air. Harries (*Ber.*, XXXVII (**1904**), 2708), *Mon. Scient.*, **1904**, p. 838), a étudié cette oxydation en agitant une solution aqueuse de permanganate avec une dissolution de caoutchouc dans la benzine. Le contact était mauvais et les résultats obtenus furent peu satisfaisants.

Au contraire, en faisant passer un courant d'air dans une dissolution de caoutchouc on réalise une oxydation ménagée se poursuivant d'une façon régulière.

Une dissolution de 6 grammes de para purifié suivant les indications d'Harries (*Ber.*, XXXVIII (**1905**) 1198)] *Mon. Scient.*, **1905**, p. 465, dans 600 centimètres cubes de benzine (Eb. 80-85°) est chauffée pendant 140 heures au réfrigérant ascendant et traitée par un courant d'air sec et débarrassé de poussière.

Pendant ce traitement la dissolution maintenue à 600 centimètres cubes devient de plus en plus jaune. Au fond du vase à l'extrémité du tube à air se trouve une matière jaunâtre résineuse qui ne se dissout pas appréciablement dans la benzine, l'alcool, l'éther de pétrole, l'acide acétique ou le sulfure de carbone.

Un échantillon prélevé sur la solution benzénique filtrée ne précipite plus par l'alcool.

Si l'on chasse le benzène il reste un sirop transparent brun rouge. Celui-ci. traité par l'éther de pétrole (point d'ébull. 60°-70°) se dissout partiellement. La solution évaporée laisse un sirop brun-clair d'une odeur aromatique donnant à l'analyse élémentaire $C^{10}H^{16}O$.

$C^{10}H^{16}O$	Trouvé	Calculé
C	79,28	78,95
H	10,88	10,53

La partie insoluble est une matière résineuse. Pour la purifier on la redissout dans la benzine et la reprécite ainsi plusieurs fois par l'éther de pétrole. On obtient finalement une masse amorphe d'une odeur légèrement aromatique. L'analyse conduit à la formule $C^{10}H^{16}O^{3}$.

C	65,54	65,22
H	7,90	8,69

En partant de 6,004 gr. de caoutchouc purifié les rendements ont été :

$C^{10}H^{16}O$	5,818 grammes
$C^{10}H^{16}O^{3}$	0,115 »

La précipitation par l'éther de pétrole n'est pas intégrale. Par évaporation de la liqueur claire on obtient un résidu ayant également la formule $C^{10}H^{16}O^{3}$ mais d'aspect différent. Cette substance n'est précipitée de la solution benzénique que par un grand excès d'éther de pétrole.

Il est à remarquer que Spiller avait décrit un caoutchouc oxydé de composition

C	64
H	8,64
O	27,54

se rapprochant donc beaucoup de la formule $C^{10}H^{16}O^{3}$.

Le stade d'oxydation $C^{10}H^{16}O^{2}$ n'a pu encore être obtenu.

Dosage de l'antimoine dans le caoutchouc vulcanisé.

Par **M. B. Wagner.**

(*Chemiker Zeitung* XXX (**1906**), 638).

J'ai eu, il y a quelque temps, l'occasion de faire un grand nombre de dosages d'antimoine dans le caoutchouc vulcanisé ; il s'agissait de vérifier l'assertion d'un médecin anglais, M. Pond, de Liverpool, qui prétendait que la présence d'antimoine dans les anneaux de caoutchouc des fermetures de bouteilles était nocive. Pond affirmait entr'autres qu'il suffisait de laver à l'eau froide un anneau de caoutchouc pesant 28 grains pour en retirer 3 grains d'antimoine ; que, par conséquent, les liquides contenus dans les bouteilles fermées par ces anneaux se chargeraient d'antimoine et pouvaient causer des empoisonnements. Mes expériences, que je me réserve de publier, réduisent ces affirmations à néant. Mais les méthodes connues de dosage de l'antimoine me paraissaient très peu satisfaisantes, soit qu'elles fussent trop longues, soit qu'elles fussent inexactes, j'ai donc élaboré le procédé que je vais décrire.

Les méthodes déjà connues sont longues et peu rigoureuses. La méthode suivante a précisément le double avantage d'éviter les pertes et d'être rapide.

Dans un creuset de porcelaine pas trop petit repartir aussi régulièrement que possible 0,5 à 1 gramme de caoutchouc rapé ou très finement divisé, dans cinq fois son poids d'un mélange de :

Azotite de soude	1 partie
Carbonate de potasse	4 parties

Recouvrir cette masse d'une couche de 3 millimètres de haut du mélange pur des deux sels. On chauffe modérément d'abord, le creuset portant son couvercle. Il distille d'abord un peu d'eau puis un liquide constitué par des hydrocarbures. Après quelque temps on augmente le chauffage. Il se dégage alors bientôt du creuset une fumée blanche épaisse, indice du commencement de la réaction proprement dite, on peut maintenant poursuivre le chauffage à creuset découvert sans que les gaz dégagés s'enflamment. En éloignant ou en rapprochant à propos le brûleur on règle facilement la réaction. Quand il ne se dégage plus de fumée, on chauffe graduellement de plus en plus fort jusqu'à ce que la masse saline soit sur le point d'entrer en fusion. A ce moment il y a encore ordinairement des particules de charbon non brûlées dans la couche superficielle de la masse. Aussi faut-il ajouter avec la pointe d'un couteau 1 ou 2 pincées de salpêtre sec finement pulvérisé. On porte ensuite à fusion le creuset étant clos. Les particules non brûlées sont détruites par de nouvelles additions de salpêtre et le creuset est finalement chauffé jusqu'à ce qu'il soit débarrassé, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, de toute trace de matière organique non brûlée (voir remarque).

On dissout dans l'eau le produit fondu une fois refroidi, acidule à l'acide chlorhydrique dans un bécher couvert, chauffe à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique et l'acide azoteux, filtre pour enlever la silice et précipite à chaud par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est recueilli dans un tube filtrant à amiante, séché dans un courant d'acide carbonique calciné et pesé à l'état Sb^2S^3.

Si l'on suppose encore la présence d'un autre métal, on recueille le précipité de sulfures d'abord sur papier, on le dissout ensuite dans le sulfure d'ammonium et précipite le filtrat par l'acide chlorhydrique.

Les résultats fournis par cette méthode sont très concordants, mais il faut avoir bien soin de ne laisser subsister aucune particule non comburée dans la masse en fusion ; car, d'une part, elles peuvent contenir de l'antimoine à l'état de sulfure, d'autre part, elles peuvent réduire le sulfure jusqu'à l'état d'antimoine métallique. Dans ces deux cas, du métal échappe à la pesée.

La présente méthode conviendrait également bien pour la détermination du soufre total.

Remarque. — Il est bon de chauffer le creuset dans une enceinte en matériaux réfractaires (fours Krechel ou Mecker).

Analyse des objets en ébonite.

Par **M. R. Thal.**

(*Chemiker Zeitung.*, XXX (**1906**), 499).

Pour les analyses, l'ébonite, ou caoutchouc durci, doit toujours être employée râpée. Il est important également de gratter la couche superficielle susceptible en effet de contenir un vernis.

Humidité. — Elle est si minime dans l'ébonite qu'on peut avec confiance la négliger. Si néanmoins on pratique la dessiccation, il ne faut pas la poursuivre plus de deux heures à 100-105°, sinon l'échantillon augmente de poids en s'oxydant. Ainsi le montre le tableau suivant indiquant la variation de poids de deux échantillons pendant douze heures de dessication.

Durée	I	II
Après 2 heures	— 0,032 °/₀	— 0,03 °/₀
» 4 »	+ 0,150 »	+ 0,20 »
» 6 »	+ 0,240 »	+ 0,26 »
» 8 »	+ 0,310 »	+ 0,29 »
» 12 »	+ 0,350 »	+ 0,31 »

Cendres. — On brûle 1 gramme de matière dans une capsule de porcelaine sur un brûleur de Bunsen, puis calcine au chalumeau. La combustion sur le brûleur doit être pratiquée avec précaution afin d'éviter les projections. Peser après refroidissement dans un dessiccateur.

Soufre. — La prise d'essai d'environ 0,5 gr. est ajoutée par petites portions dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique fumant chimiquement pur. Employer une fiole d'Erlenmayer de 150 centimètres cubes de capacité. Agiter de temps en temps pour favoriser l'action de l'acide sur l'ébonite. Sans cette précaution l'échantillon pourrait s'enflammer à la surface de l'acide. On peut également employer un acide nitrique contenant de l'acide sulfurique. Dans ce cas, l'attaque est aussi complète et moins violente. Après addition de la dernière portion d'ébonite, la fiole d'attaque est mise au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs nitreuses prenne fin et que la liqueur devienne jaune clair. On transvase dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir renversé et l'on évapore. A deux re-

prises rincer la fiole d'attaque avec 20 centimètres cubes d'acide nitrique fumant et verser cet acide de lavage dans la capsule. Finalement on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu reçoit 5 grammes du mélange salin recommandé par Henriques, se composant de salpêtre, 3 parties, soude anhydre, 4 parties, et on évapore à sec. On amène peu à peu à fusion dans la capsule même ; les projections qui peuvent se produire ne sont pas une cause de perte, car elles sont retrouvées en rinçant avec de l'eau l'entonnoir renversé qui couvre la capsule. Le produit de la fusion est dissous dans l'eau bouillante, transvasé dans une fiole de 200 centimètres cubes de capacité et saturé d'acide chlorhydrique ; on évapore ensuite à sec dans une capsule de porcelaine. Dans le résidu on dose la silice ; le filtrat clair est précipité à l'ébullition par une solution de chlorure de baryum. On a ainsi à l'état de sulfate de baryum SO^4Ba tout le soufre contenu dans l'ébonite.

Essai à l'acide azotique fumant. — Cet essai est recommandable par sa grande rapidité. Il donne une indication grossière sur la teneur en cendres. Pour l'exécuter, on prend 0,5 grammes d'ébonite qu'on dissout dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, comme il a été indiqué au dosage du soufre. On transvase la liqueur une fois refroidie dans une éprouvette ; si la liqueur reste trouble, la teneur en cendre dépasse 0,6 $^0/_0$.

Résines et succédanés du caoutchouc. — Environ 1 gramme d'ébonite est traité dans une fiole d'Erlenmayer de 500 centimètres cubes de capacité par 100 centimètres cubes d'une lessive alcoolique de soude à 8 $^0/_0$. Cette soude alcoolique est le réactif recommandé par Henriques. On munit la fiole d'un réfrigérant et l'on chauffe pendant 4 heures à ébullition tranquille. La lessive encore chaude est versée sur un filtre préalablement séché à 100-105° à poids constant, puis humecté d'eau. L'ébonite est lavée à l'eau bouillante, d'abord dans la fiole puis sur le filtre jusqu'à ce qu'un morceau de papier de tournesol ne soit plus bleui par l'eau de lavage. On sèche le filtre et l'ébonite à 100-105 et pèse.

Il y a lieu de faire un essai préalable pour déterminer le poids perdu par le filtre taré sous l'action de la potasse alcoolique bouillante. On fera alors la correction sur le poids d'ébonite trouvé.

Comme d'une part la soude alcoolique dissout le soufre non combiné au caoutchouc, que, d'autre part, l'ébonite retient une certaine quantité de soude, il faudra, pour trouver la teneur exacte en matières dissoutes par la potasse, effectuer deux corrections. Pour cela on dosera : 1° le soufre ; 2° les cendres dans l'ébonite extraite à la potasse. La différence entre le soufre total et le soufre trouvé dans ce dernier dosage devra être ajoutée au poids trouvé d'ébonite. On en retranchera, d'autre part, l'écart trouvé entre les cendres de l'ébonite primitive et les cendres plus importantes de l'ébonite extraite à la potasse. Après ces deux corrections on aura un chiffre qui, retranché de 100, donnera exactement la teneur pour cent en caoutchouc soluble et succédanés. On sait d'après Henriques, et le fait a été vérifié, que la solubilité du caoutchouc dans la soude alcoolique s'élève à 2,5 gr. Si donc dans le dosage précédent la teneur en matière soluble se rapproche de ce chiffre, il est évident que les dosages correctifs sont inopportuns et que l'ébonite n'est composée que de gomme et de soufre. Exemples d'analyses.

I

	Pour cent	
1,054 grammes d'ébonite donnaient	0,003	de cendres
soit.	0,28	
0,549 grammes d'ébonite donnaient	0,1667	de soufre
soit.	30,36	
1,1384 grammes d'ébonite donnaient.	1,0965	de résidu
(après extraction soit 1,1443 après correction pour le filtre ce qui fait : 100,51 $^0/_0$ de résidu extrait)		
Teneur en soufre du résidu.	28,74	
Ecart : 30,36 — 28,74	1,62	
Teneur en cendres du résidu	3,15	
Ecart 3,15 — 0,28	2,87	

On a alors :

100,51 + 1,62 de soufre — 2,87 cendres. . . .	99,26	
La potasse alcoolique a donc dissous 0,74 $^0/_0$ de l'ébonite soit 1,06 $^0/_0$ du caoutchouc contenu dans l'échantillon		

II

1,0695 grammes d'ébonite donnaient.	0,0037	cendres
soit	0,34	
0,5052 grammes d'ébonite donnaient.	0,1613	soufre
soit.	31,92	
1,0369 grammes d'ébonite donnaient.	0,9851	de résidu
(après extraction soit 1,0382 après correction pour le filtre ce qui donne 99,86 de résidu extrait)		
Teneur en soufre du résidu	28,79	
Ecart 31,92 — 28,79	3,13	
Teneur en cendres du résidu.	3,27	
Ecart 3,27 — 0,34.	2,93	

On a alors :

99,86 + 3,13 de soufre — 2,93 cendres	100,06

ce qui indique que rien du caoutchouc contenu dans l'ébonite n'a été dissous par la lessive alcoolique.

Il est à remarquer, et on le voit d'après les deux analyses précédentes, que dans l'ébonite la teneur en soufre libre est assez faible

I	1,62 % de soufre libre pour	30,32 de S total	
II	3,13 » »	31,92	»

le plus souvent elle est inférieure à 2 %.

Voici les résultats fournis par l'analyse de différents échantillons d'ébonite :

Numéros	Cendres	Soufre	Caoutchouc	Succédanés	L'essai à l'acide nitrique fumant donne une solution
1	0,271	29,9	70,1	—	Claire
2	2,045	31,63	63,37	—	Trouble
3	0,56	31,83	67,61	—	Claire
4	0,60	31,54	67,86	—	»
5	5,35	32,05	37,43	25,17	Trouble
6	22,10	25,36	31,85	20,69	»
7	0,66	29,75	69,59	—	»
8	0,60	21,66	77,68	—	Claire
9	0,50	19,06	80,44	—	»
10	0,73	22,56	76,71	—	Trouble

Le tableau précédent montre nettement, en comparant par exemple 4 et 7, que l'essai à l'acide nitrique fumant fournit une solution trouble dès que la teneur en cendres est supérieure à 0,60 %.

Les analyses complètes d'ébonite étant longues et préjudiciables à la santé, l'essai rapide à l'essai nitrique fumant sera suffisant dans un grand nombre de cas.

Contribution à l'étude des différentes sortes de caoutchouc. Sur les relations qui existent entre les carbures du caoutchouc et ceux de la gutta-percha,

Par **M. C. Harries.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXVIII, p. 3985)

W. Ramsay (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, XXXI, 1367 (**1902**) et A. Tschirch (*Ann. der Chemie*, 243, II, 114, **1905**) ont étudié l'hydrocarbure de la gutta percha. La molécule chimique est $C^{10}H^{16}$. On n'a pas pu déterminer sa molécule physique parce qu'il se trouve dans ses solutions à l'état colloïdal. J'ai traité moi-même (*Ber*, XXXVI, 1938, **1903**) cet hydrocarbure par l'acide azoteux et le nitrosite jaune $C^{10}H^{15}Az^{3}O^{7}$ que j'ai obtenu m'a fait entrevoir une grandeur moléculaire située entre C^{10} et C^{20}. Reprenant cette étude, j'ai appliqué à la gutta-percha la méthode à l'ozone qui m'a déjà donné quelques résultats avec le caoutchouc (*Mon. Scient.*, **1905**, p. 463). Je suis arrivé à cette conclusion que l'hydrocarbure du caoutchouc et celui de la gutta-percha sont une même substance chimiques savoir du 1-5 dimethyloctadiène 1-5 ; la différence qui existe entre eux n'est donc pas imputable à une disposition différente des doubles liaisons.

Traité par l'ozone, l'hydrocarbure de la gutta donne quantitativement un diozonide de formule $C^{10}H^{16}O^{6}$ comme le caoutchouc lui-même. L'eau le décompose également en aldéhyde et acide lévulique et en diperoxyde d'aldéhyde lévulique. Ces produits de décomposition ont été, comme pour le caoutchouc, déterminés quantitativement et l'absence de tout autre produit a bien été constatée. Mais au cours de cette décomposition quantitative est survenu un résultat aussi remarquable qu'inattendu : les quantités d'acide et d'aldéhyde lévuliques obtenus en partant de la gutta-percha ne sont pas les mêmes que celles données par le diozonide du caoutchouc ; leur somme reste constante pour les deux hydrocarbures mais les teneurs sont inverses. Au lieu de

	Aldéhyde	2,3 grammes	pour le caoutchouc
	Acide	1 à 1,15 »	
on trouve			
	Acide.	2,9 grammes	pour la gutta-percha
	Aldéhyde	1,3 »	

Ce n'est pas là un hasard et le fait peut parfaitement être expliqué comme étant dû à un phénomène de stéréoisomerie. Remarquons seulement pour le moment que le diozonide de la gutta-percha est différent de celui du caoutchouc, puisqu'il donne les mêmes produits de décomposition en proportions différentes.

Partie expérimentale

Préparation du diozonide de la gutta-percha. — On dissout 10 grammes d'hydrocarbure pur dans 200 centimètres cubes de chloroforme. On refroidit et traite à l'ozone pendant 9 à 10 heures. Ensuite on distille dans le vide. On obtient ainsi un sirop épais presque incolore qui, après dissolution dans

l'éther acétique et l'éther de pétrole, puis séjour dans le vide sec, se prend en une masse vitreuse. Ses propriétés ressemblent à celles du produit obtenu au moyen du caoutchouc para et d'après de nombreuses analyses ces deux substances ont même composition centésimale.

Détermination du poids moléculaire par ébullioscopie. — Appareil Landsberger-Rüber.

Substance	0,2480 grammes
Acétate de méthyle.	19,14 »
Elévation du point d'ébullition	0°124
Poids moléculaire calculé	232
» » » trouvé	215

Le diozonide $C^{10}H^{16}O^{6}$ présente une élévation du point d'ébullition nette et constante ; il ne s'agit donc plus d'un colloïde.

Décomposition de l'ozonide et détermination quantitative des produits de décomposition.

5 grammes d'ozonide sont traités à la vapeur d'eau jusqu'à ce que le distillat ne réduise plus la liqueur de Fehling. Le distillat a été divisé en trois portions I II et III qui furent combinées à la phénylhydrazine et à l'acide chlorhydrique dilué, une quatrième, IV, fut traitée par le bicarbonate de soude et le chlorhydrate d'hydroxylamine. On obtient l'aldéhyde d'une part à l'état de phénylméthyldihydropyridazine, d'autre part à l'état de dioxime.

Le résidu est débarrassé par filtration du diozonide non décomposé. On évapore dans le vide ; on a alors l'acide lévulique et une faible quantité de disuperoxyde d'aldéhyde lévulique. On sépare ces deux dernières substances en concentrant puis essorant la bouillie cristalline formée. On a trouvé ainsi :

Désignation	I	II	III	IV
Aldéhyde	1,3 grammes	1,3	0,96 grammes	1,05 grammes
Acide.	2,9 »	—	3,13 »	2,7 »
Diperoxyde	0,2 »	—	0,3 »	0,1 »
Résidu non décomposé	0,2 »	—	0,1 »	0,1 »
Total	4,6 grammes		4,49 grammes	4,05 grammes

Pour I le chiffre théorique s'élève à 4,8.

Pour IV il a été trouvé un total plus faible parce que la dioxime est beaucoup plus soluble que la phénylméthyldihydropyridazine.

On voit d'après ces déterminations que le produit principal n'est plus l'aldéhyde lévulique comme dans le cas du caoutchouc, mais l'acide lévulique. La décomposition ne se poursuit donc pas ici comme pour le diozonide du caoutchouc suivant la formule I :

```
              CH³
              |
      O — C — CH² — CH² — CH — O
  O<  |-----|-----------------|------|  >O      (I)
      O — CH — CH² — CH² — C — O
                               |
                              CH³
```

Elle paraît au contraire s'effectuer selon la formule suivante II :

```
              CH³
              |
      O — C — CH² — CH² — CH — O
  O<  |-----|-----------------|------|  >O      (II)
      O — CH — CH² — CH² — C — O
                               |
                              CH³
```

En effet on voit que c'est suivant la formule I qu'on obtient comme produit principal l'aldéhyde lévulique CH^{3} — CO — CH^{2} — CH^{2} — CHO.

Cette façon différente de se comporter des deux diozonides me paraît due à un phénomène de stéréoisomerie. En effet, suivant la formule précédemment admise du diozonide, il y a bien possibilité d'un stéréoisomère, suivant par exemple que le groupe ozonide ou le groupe méthyl sont situés en cis ou en trans par rapport au noyau cyclique. Mais comme dans la formule parfaitement symétrique du 1-5 diméthylocadiène 1 5, même d'après la théorie aucune formule stéréoisomère ne peut être envisagée, la cause d'une stéréoisomèrie chez les ozonides doit déjà résider dans les hydrocarbures primitifs avant leur traitement par l'ozone. Il résulterait de là que la différence entre la gutta-percha et le caoutchouc ne proviendrait pas, comme j'inclinais d'abord à le croire, d'un différent degré de polymérisation, il s'agirait plutôt d'une différence de structure de la molécule elle-même.

Quant à savoir comment de telles substances à poids moléculaire élevé peuvent résulter par polymérisation du cyclooctadiène, cette question me paraît déjà avoir été traitée d'une façon satisfaisante par

J. Thiele (*Ann. d. Chem.*, 306, 92, (**1899**). Il explique ainsi sa théorie des combinaisons non saturées. « Il pourrait peut-être exister aussi des combinaisons dans lesquelles les atomes ne devraient leur parfaite cohésion qu'aux valences partielles de complexes non saturés. De telles combinaisons devraient se comporter comme saturées, mais devraient aussi se rompre de nouveau en molécules non saturées ».

On parviendrait ainsi pour l'hydrocarbure du groupe caoutchouc à la formule de constitution suivante :

$$
\begin{array}{ccccccccccccccccccccccccc}
 & & & & & & & \mathrm{CH^3} & & & & & & & & \mathrm{CH^3} & & & & & & & & \mathrm{CH^3} & \\
 & & & & & & & | & & & & & & & & | & & & & & & & & | & \\
\ldots & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{C} & \ldots & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{C} & \ldots & \mathrm{CH} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{C} & \ldots \\
 & \| & & & & & & \| & & \| & & & & & & \| & & \| & & & & & & \| & \\
\ldots & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH} & \ldots & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH} & \ldots & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH^2} & - & \mathrm{CH} & \ldots \\
 & | & & & & & & & & | & & & & & & & & | & & & & & & & \\
 & \mathrm{CH^3} & & & & & & & & \mathrm{CH^3} & & & & & & & & \mathrm{CH^3} & & & & & & &
\end{array}
$$

Il est vraisemblable d'envisager que ces différentes molécules de diméthyloctadiène se soudent en formant un grand anneau : les valences partielles sont ainsi saturées et pour une égale grandeur moléculaire on pourrait considérer un grand nombre de stéréoisomères. C'est cette grandeur moléculaire qu'il serait intéressant de connaître, mais nos moyens actuels ne nous le permettent pas pour les colloïdes.

Analyse des caoutchoucs bruts.

Le *Moniteur Scientifique* a publié à leur époque les meilleures méthodes d'analyse des caoutchoucs bruts : celles de Weber ([1]), de Harries ([2]) et de Fendler ([3]). La méthode de Henriques ([4]) figure dans l'ouvrage de Lunge. Pour être complet, signalons encore les procédés de Budde ([5]) au tétrabromure de caoutchouc et de J. Torrey ([6]), procédé colorimétrique rapide mais vivement critiqué.

Plus récemment, Ditmar ([7]), dans ses publications peut-être un peu nombreuses sur la chimie du caoutchouc, a décrit une nouvelle méthode d'analyse des caoutchoucs bruts qui se résume ainsi :

1° Dosage de l'humidité ;
2° Préparation d'un échantillon par laminage de 4 à 10 grammes de matière brute ;
3° Cendres de cet échantillon ; matières minérales ;
4° Après dessiccation de l'échantillon, extraction de 4 grammes dans un Soxhlet ; résines ;
5° L'échantillon épuisé est mis à digérer dans la benzine (réfrigérant ascendant au bain-marie) ;
6° On centrifuge. Dosage des impuretés mécaniques minérales et organiques ;
7° Calcul de la teneur en caoutchouc par différence.

Cette méthode, en progrès sur les précédentes, n'est pas encore exempte de critiques : en effet, le caoutchouc n'est dosé que par différence : la centrifugation suffit-elle pour une séparation intégrale des impuretés mécaniques ; ces impuretés dosées directement ne retiendront-elles pas une partie du caoutchouc ?

Dans le mémoire suivant les auteurs font une critique documentée de la méthode de Ditmar et proposent un procédé pour l'analyse des caoutchoucs bruts qui paraît donner les résultats les plus exacts.

Composition de quelques nouveaux caoutchoucs bruts.

Par MM. **Philip Schidrowitz** et **Frederik Kaye.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXVI **1907**, 129.)

La chimie dés caoutchoucs bruts possède une littérature relativement encore peu développée. Aussi pensons-nous faire œuvre utile en publiant les résultats obtenus par nous dans l'étude de quelques nouveaux ([8]) caoutchoucs bruts.

Profitant de l'occasion, nous avons examiné la méthode que vient de proposer Ditmar ; nous avons, en outre, déterminé à quel état l'azote se trouve dans certaines gommes brutes ; enfin, nous avons fixé divers points concernant : 1° les résines du caoutchouc ; 2° le rôle du composé insoluble dans le benzène, mais s'y gonflant énormément.

1. *Caoutchoucs de l'Ouganda.*

Nous avions deux gommes brutes provenant de « Funtumia elastica » de la forêt de Mabira. L'un et l'autre échantillon, d'aspect rugueux, avait subi un lavage sur le lieu même de la récolte. Ce sont des caoutchoucs sauvages (indigènes) mais provenant d'un domaine où l'on pratique actuellement la culture sur des données scientifiques.

Le N° 1 est un caoutchouc en feuille, rugueux, épais de 4 à 9 millimètres, translucide, ayant la couleur de l'ambre foncé.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, **1902**, p. 657.— (2) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 314 ; *Moniteur Scientifique*, **1904**, p. 201. — (3) *Moniteur Scientifique*, **1904**, p. 834. — (4) Lunge. — *Chem. techn. Untersuchungen*, Bd. III (**1900**), p. 221. — (5) *Centr. Blatt.*, **1905**, Bd. II, 172. — (6) *The India Rubber Journal*, XXX, 8, 417.
(7) *Gummi ztg.*, XVI, 364 (**1906**).
(8) Par nouveaux, nous entendons des caoutchoucs récemment introduits sur le marché.

Le N° 2 est une feuille de caoutchouc d'épaisseur de 2 et demi à 3 millimètres, également translucide et de couleur ambrée.

D'après les chiffres obtenus et les caractères généraux du caoutchouc, le N° 2 est évidemment de meilleure qualité que l'échantillon N° 1.

Ces deux caoutchoucs ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

	Numéro 1	Numéro 2
	Pour cent	Pour cent
Humidité	1,4	2,52
Résine	13,39	6,35
Matières minérales	1,15	4,32
Impuretés organiques (à l'exclusion de la résine)	2,53	trace
Caoutchouc (par différence)	81,52	86,81
Azote	1,33	1,08
Azote en albuminoïdes	8,31	6,75
Poids spécifique à 15°	0,9582	0,9488

Ces résultats ont été obtenus en suivant la méthode de Ditmar [1] parfaitement satisfaisante semble-t-il dans le cas précédent. Toutefois, on notera qu'il y a une grande discordance dans les chiffres entre 1 et 2 pour les impuretés organiques et l'azote en albuminoïdes. Cette discordance peut, jusqu'à un certain point, être expliquée en considérant que : *a*) l'azote existe en partie sous une forme soluble dans la benzine, ou bien *b*) le poids d'azote est présent sous une forme plus légère qu'à l'état protéique. Ainsi que l'expérience nous l'a montré, il est très difficile d'obtenir une bonne séparation par centrifugation de la solution benzénique.

C'est à ce point du procédé de Ditmar qu'il est permis d'attribuer la discordance de nos résultats. Nous avons d'ailleurs dûment confirmé cette hypothèse : l'échantillon N° 2 fournissant 86,81 °/₀ de caoutchouc par le procédé de Ditmar, nous a donné par dosage direct (voir plus loin), 83,40 °/₀.

2. *Caoutchouc du Mexique.*

Nous avons examiné un échantillon de « Castilloa elastica » provenant de la plantation de Zacualpa. C'était une plaque de caoutchouc noir de 9 à 10 millimètres d'épaisseur ; on pouvait la débiter en de nombreuses et fines pellicules. Le caoutchouc n'avait pas été lavé et contenait beaucoup de matières étrangères. Un lavage au laboratoire a produit une perte d'environ 12 °/₀. Après épuisement à l'eau chaude [2] et laminage, la masse humide a été exprimée. Ces opérations ont été répétées plusieurs fois. Le caoutchouc offrait alors l'aspect d'une masse gris clair, il était élastique et bien résistant. Après un séchage sommaire et passage au laminoir, il fut finalement séché complètement dans le vide et ainsi réduit à l'état de crêpe. Voici les résultats obtenus respectivement pour la gomme brute et la gomme lavée :

	Caoutchouc brut °/₀	Caoutchouc lavé °/₀
Humidité	3,25	—
Résine	10,31	12,10
Matières minérales	4,95	2,89
Impuretés organiques (résine exclue)	16,42	—
Caoutchouc (par différence)	65,07	—
Azote	1,40	0,28
Azote en albuminoïdes	8,75	1,75
Poids spécifique à 15°	1,0195	—

Nous disions plus haut que la perte au lavage était d'environ 12 °/₀. Il s'en suit que le lavage n'a pas diminué la teneur en résine d'une façon appréciable, au contraire, la teneur en matières minérales et en azote a été considérablement abaissée.

Nous avons jugé digne d'intérêt de rechercher quelles étaient les matières enlevées au caoutchouc par le lavage. Dans ce but, nous avons fait des extractions à l'eau chaude et à l'eau froide comme il suit : 100 grammes de gomme brute finement divisée furent mis à digérer deux jours avec 500 centimètres cubes d'eau froide. La liqueur fut filtrée et la gomme rincée et pressée. Ces opérations furent répétées jusqu'à ce que la solution obtenue fût incolore. Les différents filtrats furent réunis pour être ultérieurement examinés. Le caoutchouc ainsi traité fut repris pour être extrait de la même manière, mais avec de l'eau à 65°. En opérant ainsi, on a obtenu l' « extrait à chaud ».

L'extrait à froid était neutre au tournesol. Il était brun clair au début, mais rapidement, il devint beaucoup plus foncé. Par ébullition, l'extrait froid n'a pas donné de précipité, mais il s'en est formé un considérable par addition de quelques gouttes d'un acide minéral dilué ; de plus, en filtrant à froid, puis portant à l'ébullition ce filtrat, il s'est formé un nouveau précipité, nous avons ainsi obtenu les résultats suivants exprimés en pour cent de la gomme originale.

(1) *Gummi ztg.*, XX, 364.

(2) Pour cette extraction, la gomme a été préalablement triée et réduite en petits morceaux.

Désignation	Extrait froid %	Extrait chaud %
Total des matières solides	8,1	3,6
Matières minérales contenues dans les matières solides	1,4	1,2
Azote total en albuminoïdes	2,13	1,85
Azote coagulable en albuminoïdes (action de la chaleur et de l'acide)	1,65	1,54
Albuminoïdes coagulables (action de l'acide à froid)	—	1,09
Poids de la matière séparée par acidification	2,94 } 3,34	1,78 } 2,27
Poids de la matière séparée ensuite par l'ébullition	0,40	0,49
Albuminoïdes % de la matière extraite	49,8	68,0

Il y a donc dans les caoutchoucs bruts une forte proportion d'azote présent à l'état de matière albuminoïde vraie et soluble ; par contre, il n'est pas permis de se prononcer sur le reste de l'azote soluble.

Dans la littérature chimique, on cite la présence de sels ammoniacaux ou d'alcaloïdes dans le latex mais nous n'avons pu le constater ; c'est un sujet que nous espérons pouvoir élucider dans l'avenir.

Pour ce qui est de la quantité et de la nature des matières minérales contenues dans les extraits chauds et froids, nous avons trouvé que leur teneur s'élevait à 2,6 % dont 0,37 de sels d'alumine exprimés en oxyde Al^2O^3 et 1,02 % de sels de potassium exprimés en oxyde K^2O. Si l'on remarque que la teneur des cendres dans la gomme primitive est plus faible que 5 %, la forte proportion de potasse est alors digne d'être notée. Bruce (*R. B. B. circular on para rubber in Ceylon*, n° 6, **1905**) a montré que le caoutchouc de Para en feuilles nouvelles contient également une forte dose de potassium et il est intéressant de remarquer ce fait que le latex aussi est susceptible d'être riche en potassium.

3. *Caoutchoucs des plantations de Ceylan.*

Trois échantillons des plantations de Dangan furent soumis à l'analyse. Le latex provenait d'arbres âgés de 5 ans. Sitôt recueilli, il avait été dilué dans plusieurs volumes d'eau, filtré sur flanelle pour séparer les impuretés grossières, ensuite coagulé soit naturellement, soit avec un peu d'acide acétique. Les biscuits ronds ainsi obtenus avaient une consistance caséeuse ; ils furent laminés pour chasser le gros de l'humidité, ensuite séchés et emballés pour l'expédition.

Ces échantillons ont, en outre, ceci d'intéressant qu'ils paraissent offrir pour leur coagulation le traitement le plus recommandable à appliquer à des latex de ce genre. Le tableau suivant fait voir les propriétés de ces échantillons ainsi que les résultats qu'ils ont fournis à l'analyse.

N°	Description	Humidité	Résine	Matières minérales	Impuretés organiques (+)	Caoutchouc (♂)	Azote	Azote en albuminoïdes	Poids spécifique à 15°
1	Biscuit très mince 1/3 à 1/5 mm au centre, 1 mm. dans les angles, translucide. Couleur d'ambre clair. Angles plus foncés.	0,73	1,36	0,74	12,52	84,15	0,17	1,06	0,9160
2	Biscuit mince de 3/4 (centre) à 1 mm (angles). Translucide. Couleur d'ambre clair. Plus sombre au centre malgré l'épaisseur moindre.	0,45	2,42	0,69	6,60	89,84	0,60	3,75	0,9202
3	Biscuit d'épaisseur uniforme de 3 à 4 mm. Couleur d'ambre transparent. Quelques bulles d'air.	0,36	2,69	0,33	2,92	93,70	0,16	1,00	0,9097

(+) Par différence. — (♂) Détermination directe.

Les analyses précédentes, faites comme il sera plus loin indiqué, offrent un intérêt considérable. Voici le point le plus remarquable : dans le N° 1, nous avons 12,52 % d'impuretés organiques alors que dans le N° 3 nous n'en avons que 2,92 %. L'explication de ce fait est, pensons-nous, la suivante : la majeure partie au moins des impuretés organiques consiste en une matière hautement insoluble, oxygénée, que l'on rencontre plus ou moins dans tous les caoutchoucs. Ce serait, car la chose n'est pas absolument élucidée, ce qu'autrefois l'on appelait le « principe nerveux (1) » dû à cette matière gonflant énormé-

(1) Gladstone et Hibbert. — *J. of Chem. Soc.*, **1888**, 679. — Seeligmann. — *Le Caoutchouc et la Gutta-percha*, Paris, **1896**. — Weber. — *The Chemistry of India Rubber*, Griffin, 1902. Il est certain que le terme de principe nerveux est ici une expression impropre. On a attribué à cette matière le nerf du caoutchouc. Les travaux de Weler ont fait tomber cette idée. C'est même, à notre sens, une matière qu'il faut se garder de rechercher.

ment dans les solvants, tout en y demeurant pratiquement insoluble. Comparons les résultats mentionnés dans le précédent tableau avec la description des caractères physiques de nos trois échantillons. Une remarque s'impose : l'échantillon le plus mince contient une forte proportion de la matière insoluble dont nous venons de parler, alors que cette matière n'existe qu'à une teneur plus de quatre fois moindre dans l'échantillon le plus épais. Sans vouloir poser un principe et persuadés qu'il nous faudrait de bien plus nombreux exemples avant d'exprimer une opinion définitive, il est cependant permis de conclure : ce ne sont pas les biscuits minces qui doivent donner dans la pratique les meilleurs résultats, malgré les sérieux avantages que peut offrir par ailleurs la préparation du caoutchouc sous cette forme ; on a, en effet, beaucoup discuté cette question : le caoutchouc cultivé doit-il être mis sous forme de blocs ou de pains épais, pour éviter l'oxydation, l'échauffement dans le transport et, par suite, la perte d'élasticité. Quoi qu'il en soit, si l'on examine les résultats obtenus pour le N° 3, il devient clair que, pour des gommes de tout premier ordre, èt quant au point qui nous occupe — à l'exclusion de toute autre considération sur la qualité et la composition — c'est bien à l'état de biscuit, mais de biscuit épais que la gomme doit être amenée pour la vente.

L'examen des exemples précédents montre que le procédé de Ditmar n'est pas applicable dès que l'on a affaire à un caoutchouc ayant une teneur appréciable en cette matière dont nous avons parlé et se gonflant énormément dans les solvants. Il est presque impossible de séparer cette matière de la solution benzénique qui l'imprègne, par centrifugation. D'après nos expériences, le procédé est très pratique, il est vrai, pour quelques caoutchoucs. Mais il est nécessaire, dans d'autres cas, de lui apporter un changement : c'est ce qui arrive pour le N° 1 du tableau précédent. Nous opérons d'après les indications de Ditmar pour ce qui touche l'échantillonnage, la dessiccation, l'extraction de la résine et la digestion au benzène chaud, mais c'est ici que nous modifions la méthode : la solution benzénique est refroidie et on la verse dans une fiole jaugée ; le vase qui a servi à la digestion chaude est rincé plusieurs fois avec de petites quantités de benzène chaud ; les liquides de lavage sont réunis dans la fiole. On refroidit à 15° et l'on complète jusqu'au trait de jauge. On laisse reposer un moment et l'on prélève ensuite le plus possible de liquide clair ; celui-ci est versé dans un tube de Soxhlet taré, muni de laine de verre comme agent de filtration. En opérant de cette façon, on obtient aisément et à de rares exceptions près 50 à 60 centimètres cubes de liquide clair (sur un ensemble de 110 à 130 centimètres cubes). Le tout ou une partie aliquot du tout est ensuite : *a*) évaporé dans une capsule tarée et on pèse le résidu ; *b*) ou bien on précipite à l'alcool et le précipité obtenu est pesé après purification et dessiccation faites suivant les indications de Fendler ([1]).

Nous trouvons qu'il est plus facile d'opérer suivant *a*). Les résultats en caoutchouc dans le tableau précédent ont été obtenus de cette manière. Nous pensons que cette méthode est, pour tous les cas, préférable à la centrifugation ([2]) ou au procédé qui consiste à peser le résidu dans un tube ([3]). En de nombreux cas, nous avons pu faire des pesées de résidus après lavage à l'alcool et à l'éther ; voici, pour en citer, quelques exemples :

Impuretés organiques

Par différence		Par pesée directe	
a	6,60 %	*a*	6,22 %
b	2,92 »	*b*	4,57 »

Dans d'autres essais, les discordances étaient plus grandes encore ; d'ailleurs, la méthode indirecte est clairement bien plus digne de confiance, en effet :

1° Le poids de caoutchouc apporté sur la balance est bien plus grand que celui du résidu laissé sur le tube de Soxhlet ;

2° Quand il y a sur le filtre une quantité appréciable de ce principe nerveux gonflant beaucoup par les solvants, il est presque impossible d'assurer l'élimination de la solution benzénique contenant encore du caoutchouc.

4. *Caoutchouc de la presqu'île de Malacca.*

Trois échantillons de cette origine provenant d'Heveas brasiliensis furent examinés.

N° 1. — Etait de la gomme en crêpe d'apparence satisfaisante épaisse de 1 à 2 millimètres, couleur de crême claire. Cette matière dont nous avons parlé et qui gonflait énormément dans les solvants s'y trouvait à une teneur assez élevée. Nous inclinons à penser que ce fait provient de ce que notre échantillon n'avait pas été conservé avec soin ou bien qu'il était assez ancien ([4]).

N° 2. — Gomme en biscuit mince, formé de deux bandes également d'une couleur de crême claire ; la coagulation avait été pratiquée à l'acide nitrique. L'échantillon provenait de la collection d'un musée et il avait dû être recueilli depuis un certain temps déjà. Il était extrêmement dur, mais nous ne pouvons dire si ce fait est imputable à l'ancienneté de l'échantillon ou au mode de coagulation employé.

N° 3. — Mince bande de gomme d'épaisseur de 1 ou 2 millimètres. Ton crême pâle. Très tenace, comme du cuir, évidemment très altéré.

---

(1) *Moniteur Scient.*, **1904**, p. 834.

(2) Eventuellement, les impuretés organiques pourront être à l'état finement divisé, de telle sorte qu'on ne saurait obtenir un filtrat clair. Dans ce cas, il peut être bon, après avoir complété jusqu'au trait de la fiole, de centrifuger tout ou partie du liquide, pour avoir à filtrer un échantillon clair.

(3) Et en dosant le caoutchouc par différence.

(4) Nous avons su récemment que l'échantillon était vieux de un ou deux ans.

Les modifications subies par ces échantillons étaient de nature à nous fournir des résultats analytiques intéressants, pouvant expliquer la nature même de ces transformations. Il est à peine besoin de dire que ce n'est pas comme des gommes de tout premier ordre que nous parlons de ces caoutchoucs de Malacca, mais c'est pour cet intérêt spécial qu'elles offraient d'avoir subi certaines modifications dont il n'a pas encore été fait l'étude dans la littérature chimique.

Voici quels furent nos résultats analytiques :

Caoutchouc de Malacca vieux ou altéré

	I	II	III
Humidité	0,26	0,30	0,33
Résine	3,45	1,76	3,26
Matières minérales	0,17	0,46	0,17
Impuretés organiques	9,42 (1)	21,48 (1)	37,23 (2)
Caoutchouc	86,70 (2)	76,0 (2)	59,01 (1)
Azote	0,47	0,43	0,20
Azote en albuminoïdes	2,94	2,69	1,30
Densité à 15°C	0,9246	0,9222	0,9261

Dans les échantillons 1 et 2, le caoutchouc a été directement dosé par évaporation d'une portion de la solution benzénique, comme il a été précédemment expliqué. Dans le cas du N° 3, on a centrifugé, dilué dans l'éther de pétrole, lavé et relavé avec le mélange benzène-éther de pétrole coagulé par l'alcool et l'éther et enfin pesé.

La même série de manipulations fut faite sur le même N° 3 afin de voir si une longue digestion dans la benzine à froid ne donnerait pas de meilleurs résultats. Ce ne fut pas le cas ; le chiffre, impuretés organiques, fut alors encore plus élevé, soit 40,0 % au lieu de 37,23.

Remarques sur les résines des précédents caoutchoucs.

Une étude un peu poussée, concernant la nature des résines des caoutchoucs, est vivement attendue depuis longtemps. C'est un sujet que nous nous proposons d'étudier dans l'avenir. Toutefois, nous pensons qu'il est intéressant de publier quelques-uns des résultats que nous avons déjà obtenus. Il s'agit de l'alcali total absorbé par les résines des caoutchoucs précédemment décrits. Nos chiffres sont exprimés en centimètres cubes d'alcali N/10 nécessaire pour neutraliser chaque fois 1 gramme de résine.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants :

	I	II	III
Ouganda	8,83	6,70	—
Mexicain	16,61	—	—
Ceylan	6,03	27,03	30,2
Malacca	17,54	3,21	12,70

Le Ceylan N° 1 et le Malacca N° 2 avaient été coagulés à l'acide nitrique. Dans les autres groupes, les chiffres sont bien comparables entre eux.

Il se peut que l'étude des produits de bromuration des résines saponifiées soit une méthode satisfaisante. Les premières expériences dans cette voie indiquent qu'il se forme deux dérivés bromés ou deux séries de ces composés, les unes très solubles, les autres insolubles dans l'alcool.

Conclusions.

De cette étude, il ressort ce qui suit :

a) Le procédé de Ditmar ne peut être appliqué directement à tous les caoutchoucs ;

b) La méthode la plus recommandable est le dosage direct du caoutchouc par évaporation d'un solvant (après élimination de la résine et de l'humidité);

c) Sont sujettes à caution dans les analyses publiées toutes les teneurs en caoutchouc obtenues par différence (c'est-à-dire après déduction du poids total de : résine, humidité, matières minérales, albuminoïdes) ;

d) L'étude des matières insolubles dans les caoutchoucs bruts (et spécialement les caoutchoucs de plantation) doit fournir d'importants résultats pratiques en ce qui concerne le nerf, l'origine, les méthodes de préparation, etc.

(1) Par différence.
(2) Détermination directe.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

L'acide borique dans les produits alimentaires.

Par **M. J. Prescher.**

L'ordonnance du 18 février 1902 du chancelier de l'empire allemand et la loi du 1er octobre 1902 interdisent l'emploi de l'acide borique et de ses sels comme agent de conservation des matières alimentaires et des viandes indigènes ou importées.

On additionne fréquemment d'acide borique le beurre, la margarine, la graisse, la bière, le miel, les sucs de fruits, les confitures, le café, le caviar, etc.

Les quantités d'acide borique qu'on rencontre dans les fruits naturels sont sans importance tant elles sont minimes.

Il n'est pas possible, en général, de précipiter l'acide borique de ses dissolutions aqueuses en raison de son faible caractère acide.

Le nitrate d'argent et le chlorure de baryum forment bien des précipités dans les solutions concentrées de borax, mais la solution renferme toujours de l'acide borique libre produit par hydrolyse. Cette hydrolyse est aussi assez importante quand on précipite l'acide borique à l'état de sel de chaux, en solution neutre et en solution acide acétique en présence ou non d'un excès d'acétate de chaux.

On pourrait obtenir un borate insoluble si la réaction s'effectuait d'après l'une des deux équations ci-dessous :

$$Na^2B^4O^7 + Ca(C^2H^3O^2)^2 = B^4O^7Ca + 2\,C^2H^3O^2Na$$

$$Na^2B^4O^7 + 2\,Ca(C^2H^3O^2) + H^2O = 2\,Ca(BO^2)^2 + 2\,NaC^2H^3O^2 + 2\,C^2H^4O^2$$

On n'aurait alors qu'à chauffer avec de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool le précipité pour le transformer en sulfate de chaux insoluble et acide borique soluble.

$$CaB^4O^7 + H^2SO^4 + 5\,H^2O = CaSO^4 + 4\,H^3BO^3$$

On essaya vainement la précipitation par une solution de sucrate de chaux, afin d'atténuer l'hydrolyse. Des essais avec les sels de cadmium et des produits organiques comme la quinine ne donnèrent pas de meilleurs résultats.

J'ai préparé le borate de quinine déjà cité par Sérullas en 1830 (*Ann. Ch. et Phys.*, **1830**, III, 232) en dissolvant une quantité connue de quinine dans de l'alcool et ajoutant ce liquide à la quantité voulue d'acide borique dissous dans l'eau bouillante. Par refroidissement on obtient une masse granulée. Mais l'analyse montra que sa composition n'est pas constante. Même en évaporant une solution alcoolique de quinine avec de l'acide borique on perd plus de 10 % de ce dernier.

Enfin des essais de précipitation en solution alcoolique par le chlorure de baryum, le nitrate d'argent, les sels de mercure et de strontium ne permirent pas non plus d'obtenir une précipitation totale.

Partheil et Rose (*D. Ch. Ges. Ber.*, XXXIV, 3611) ont étudié une méthode analytique basée sur la solubilité de l'acide borique dans l'éther, elle est utilisable pour tous les buts scientifiques et pratiques. Partheil donne comme coefficient de solubilité de l'acide borique dans l'éther sec 0,077 % et dans l'éther saturé d'eau 0,188 %.

Pour précipiter une solution éthérée d'acide borique on ne peut employer qu'un réactif soluble dans l'éther et surtout, si l'on veut espérer quantitativement un réactif qu'on puisse éliminer par lavages à l'éther. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, par exemple, il se forme immédiatement un précipité blanc de borate d'ammonium.

La précipitation n'est totale qu'en dirigeant un courant de gaz ammoniac sec dans la solution éthérée ; en ajoutant de l'ammoniaque aqueuse, le précipité se redissout dans un excès de réactif.

En traitant le borate obtenu par de la soude et dosant l'ammoniaque qui se dégage par de l'acide sulfurique décinormal on n'obtient aucun bon résultat. C'est que le borate d'ammonium est très peu stable ; il perd déjà de l'ammoniaque à l'air quand on le lave à l'éther sur le filtre. On pourrait le rendre plus stable en le maintenant dans une atmosphère d'ammoniaque, mais alors la pesée devient pratiquement impossible. D'autre part, il faut employer beaucoup d'éther pour dissoudre l'acide borique.

Berzélius (*Pogg. Ann.*, II) dosait l'acide borique à l'état de fluoborate de potassium insoluble dans l'eau. Dans cet ordre d'idées nous essayâmes de faire passer l'acide borique à l'état de fluorure de bore en le traitant, en présence de fluorure de calcium, par de l'acide sulfurique. J'effectuai l'opération dans un ballon à fond rond et à large col. La solution borique était additionnée de fluorure, puis on ajoutait peu à peu de l'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir à robinet. Le bouchon du ballon laissait, en outre, passer deux tubes, l'un pour insuffler de l'air dans le ballon, l'autre pour l'expulsion des gaz. On chauffait au bain d'huile ; l'air insufflé passait dans un tube qui y était immergé afin qu'il s'échauffa avant de pénétrer dans le ballon ; cet air était préalablement desséché sur l'acide sulfurique. Il se formait ainsi des vapeurs d'acide fluorhydrique, de fluorure de bore et d'acide hydrofluoborique qu'on recevait dans de l'eau.

Les parois du ballon et des tubes étaient naturellement fortement attaquées, avec production de fluorure de silicium qui formait de l'acide hydrofluosilicique au contact de l'eau. Le tube de départ se bou-

chait ainsi rapidement à l'endroit où il plongeait dans l'eau. Je ne réussis à remédier à cet inconvénient qu'en le faisant déboucher dans un godet renfermant du mercure et immergé dans l'eau. Lors de la neutralisation, par la soude avec le méthylorange comme indicateur, la silice était très gênante, il faut donc la précipiter au préalable par une solution chaude et concentrée de sel ammoniac.

Le chlorure d'ammonium réagit sur l'acide hydrofluoborique avec formation d'acide chlorhydrique et de chlorure de bore. Celui-ci s'hydrolyse :

$$HBF^4 + 4\,AzH^4Cl = BCl^3 + HCl + 4\,AzH^4F$$
$$BCl^3 + HCl + 3\,H^2O = B(OH)^3 + 4\,HCl$$

On dose l'acide borique par titrage à la phénolphtaléine en présence de glycérine, après avoir neutralisé l'acide chlorhydrique, en employant le méthylorange comme indicateur.

L'élimination de la silice a lieu suivant les équations.

$$H^2SiF^6 + 6\,AzH^4Cl = SiCl^4 + 2\,HCl + 6\,AzH^4F$$
$$SiCl^4 + 2\,HCl + 4\,H^2O = SiO^2 + 6\,HCl + 2\,H^2O$$

Il reste cependant en solution de la silice colloïdale qui fausse et rend inutilisables les résultats du titrage. On ne peut employer des appareils de platine en raison de leur prix.

D'autres essais, sur la volatilisation du bore à l'état d'éther méthylique, qu'on reprenait par l'eau et dosait par la méthode de Joergensen, donnèrent des résultats très variables. Tantôt on trouvait trop d'acide borique, tantôt on constatait une perte atteignant 5 $^0/_0$.

Quand on additionne de phénolphtaléine une solution aqueuse d'acide borique et qu'on ajoute lentement une solution de soude, il se produit au bout d'un certain temps une très faible coloration rosâtre qui augmente peu à peu d'intensité à mesure qu'on accroît la proportion d'alcali. La première teinte se produit avant que tout l'acide soit transformé en métaborate car ce sel est assez fortement dissocié hydrolytiquement. On ne peut titrer l'acide borique libre qu'en présence d'un alcool polyvalent. Ajoute-t-on, suivant Joergensen (*Zeits. f. Nahrungsm*, IX, 389), à la solution borique une quantité suffisante de glycérine (50 grammes pour 1 gramme $B(OH)^3$), l'hydrolyse diminue et le virage est assez net dès qu'on a ajouté 1 molécule NaOH pour 1 molécule $B(OH)^3$. On reconnaît que l'addition de glycérine est suffisante à ce qu'une addition subséquente ne fonce pas la teinte. La glycérine doit naturellement être neutre. L'acide carbonique influe sur les résultats, il faut donc l'éliminer par ébullition en opérant au réfrigérant ascendant pour retenir l'acide borique. Le nombre de centimètres cube de soude décinormale multiplié par 0,062 donne la teneur en acide borique.

La saponification des borates d'éthyle et de méthyle que nous avons signalée peut s'effectuer de diverses façons d'après les indications de Rosenblatt (*Zeits. f. anal. Ch.*, XXV, 18) et de Gooch (*Zeits. f. anal. Ch.*, XXVI, 364).

En principe la méthode consiste à former l'éther de l'acide borique par ébullition avec l'alcool correspondant en présence d'acide acétique et à recevoir l'éther dans un lait de chaux pour le saponifier.

$$B(OCH^3)^3 + 3\,H^2O = 3\,CH^3OH + B(OH)^3$$
$$4\,B(OH)^3 + Ca(OH)^2 = CaB^4O^7 + 7\,H^2O$$
$$[CaB^4O^7 = CaO + 2\,B^2O^3]$$

Connaissant le poids primitif de la chaux calcinée, l'augmentation de poids après saponification et deuxième calcination est égal au poids de B^2O^3.

Détermination a l'état de phosphate de bore

Dans certains cas le bore se comporte comme un métal ; par exemple, avec l'acide phosphorique, l'acide borique peut, dans certaines conditions, former du phosphate de bore insoluble dans l'eau et les acides dilués :

$$H^3BO^3 + H^3PO^4 = BPO^4 + 3\,H^2O$$

Meyer (*Berl. Ber.*, XXII, II, 2919) a préparé cette combinaison en évaporant une solution des deux acides en quantités iquimoléculaires et en calcinant le résidu. Bien que l'acide borique forme aussi une combinaison analogue avec l'acide sulfurique, le phosphate, en raison de son insolubilité m'a paru plus propre aux déterminations gravimétriques. Je préparais tout d'abord cette combinaison par évaporation de quantités équivalentes d'acides borique et phosphorique. En évaporant ainsi 1,93 gr. H^3BO^3 et 2,11 gr. H^3PO^4, je n'obtins que 2,6001 gr. BPO^4 au lieu de 3,2999 soit 79,31 $^0/_0$ de la quantité calculée.

Pendant l'évaporation, il faut prendre soin de chauffer d'abord au bain-marie, puis sur une très petite flamme. Plus la masse est sèche, plus on a à craindre les projections, jusqu'à ce qu'on atteigne une limite ou l'acide phosphorique en excès se transforme en acide métaphosphorique. Alors on peut calciner sans danger.

La filtration du phosphate de bore après lavage à l'eau présente aussi de grandes difficultés. Une fois en suspension il forme une sorte de solution colloïdale et ne se dépose plus. Même dans des cylindres très étroits, il ne se dépose que lentement. Un liquide ainsi placé dans un cylindre de 60 centimètres de long ne s'était clarifié que sur 12 à 15 centimètres au bout de deux jours de repos. Le reste de la solution était laiteux et le précipité se déposait sur les parois du récipient. Cet inconvénient se présente toujours quand on traite directement le phosphate de bore par une grande quantité d'eau chaude. Dans les essais ultérieurs on employa toujours un excès d'acide phosphorique qui, par calcination, se transforme en acide méta et redonne l'acide ortho au contact de l'eau.

Après plusieurs essais on traita l'acide borique par le double de la quantité nécessaire d'acide phosphorique ; on reprenait le produit calciné par de l'eau ajoutée peu à peu et l'on filtrait dans un creuset perforé comme l'indique Médicus pour le peroxyde de plomb (*Berl. Ber.*, XXV, II, 366). Sur le fond d'un creuset perforé on applique une couche de papier d'amiante, puis on tasse dessus un peu d'amiante en poudre, une seconde couche de papier d'amiante et on recouvre le tout d'une plaque de porcelaine perforée. Le tout est séché à 120° avant la filtration.

Pour les essais dont les résultats sont indiqués ci-dessous, on employa une solution d'acide phosphorique à 0,07586 gr. P^2O^5 par centimètre cube.

	H^3BO^3 employé	P^2O^5 employé	BPO^4 obtenu	BPO^4 théorique	Rendement °/₀
I	0,5444	1,1379	0,9201	0,9307	98,86
II	1,2798	2,2758	2,0357	2,1884	93,22
III	1,0104	2,2758	1,6937	1,7274	98,04
IV	1,0129	2,2758	1,7148	1,7317	99,03
V	1,0739	2,2758	1,8072	1,8360	98,43
VI	2,1579	2,2758	1,9098	1,9800	96,45

1 gramme H^3BO^3 équivalant à 1,14 gr. P^2O^5, on voit qu'on a partout employé environ le double de la quantité d'acide phosphorique théoriquement nécessaire.

Le phosphate de bore est blanc et insipide il est très stable vis-à-vis de l'eau des acides dilués et des solutions alcalines diluées. Mais par fusion avec les alcalis il donne un mélange de métaborate et de phosphate alcalins.

$$BPO^4 + 3\,NaOH = NaBO^2 + Na^2HPO^4 + H^2O$$

Le phosphate de bore rougit le papier de tournesol humide.

Pour effectuer l'analyse de ce composé, on le fondit avec de la soude. On reprend par l'eau, on additionne d'acide acétique et l'on précipite l'acide phosphorique par le chlorure ferrique à chaud. Dans le filtratum on dose l'acide borique par la méthode de Partheil.

Trouvé B^2O^3 °/₀ 32,57
Calculé B^2O^3 °/₀ 33,01

Le précipité de phosphate est repris par l'acide nitrique, additionné d'une solution de molybdate d'ammonium à 5 °/₀, puis on laisse reposer une demi journée à 50°. On transforme par la méthode habituelle le phosphomolybdate en phosphate ammoniacomagnésien et on pèse comme $Mg^2P^2O^7$.

Trouvé P^2O^5 °/₀ 66,75
Calculé B^2O^5 °/₀ 66,98

D'autres essais effectués en vue d'utiliser des sels de l'acide borique au dosage de ce composé se sont heurtés au manque de résistance du platine. Lors des calcinations il est attaqué et perforé.

Détermination dans un creuset de quartz au lieu de creuset de platine

On traita dans un creuset de quartz fondu au four électrique, livré par la maison Heraeus à Hanau. 0,0219 gr. d'acide borique par 1,0522 gr. d'acide phosphorique à 25 °/₀.

Après calcination on obtient 0,0787 gr. BPO^4 y compris l'excès d'acide métaphosphorique, le rendement théorique étant de 0,0374 gr. ; après élimination de cet acide on obtint 0,0384 gr. BPO^4.

Le creuset de quartz étant fortement attaqué, les essais ne furent pas poursuivis.

Guyard (*Bull. Soc. Ch.*, XL, 432) a employé l'hématoxyline comme indicateur dans le titrage de l'acide borique au moyen des alcalis. Beermaan (*Thèse*, Erlangen, **1898**), a montré qu'on ne peut saisir le point de neutralisation à cause du manque de netteté du virage.

C. F. Schmidt (*Amer. Chem Journ.*, **1882**, n° 4) indique un procédé consistant à additionner d'un excès de solution de sulfate de manganèse, de titre connu, une solution alcoolisée de borax. On précipite ainsi l'acide borique à l'état de borate de protoxyde de manganèse et l'on détermine ensuite, dans le filtratum, l'excès de sulfate de manganèse. Mais Bodewig (*Zeits. f. anal. Ch.*, **1884**) a montré qu'en employant le permanganate, avec addition d'un protoxyde non oxydable, pour doser le protoxyde de manganèse, on n'obtient pas de résultats exacts pour l'acide borique. On peut bien supprimer les inconvénients du virage défectueux causés par la précipitation du peroxyde de manganèse en ajoutant un excès de permanganate qu'on contre-titre ou qu'on dose par colorimétrie, mais les résultats obtenus ne sont pas meilleurs.

C'est M. L. Barthe (*Journ. de pharm. et de chimie*, **1894** (5), XXIX, 163) qui a ouvert la voie aux méthodes de détermination volumétriques actuellement appliquées. Il a montré qu'on augmente la dissociation de cet acide par addition d'alcools polyvalents.

Joergensen a fait à ce sujet une série d'essais en employant toujours la même quantité de glycérine pour des quantités variables d'acide borique et d'eau. Ensuite, dès que la phénolphtaléine qui servait d'indicateur rougissait par addition d'alcali, il ajoutait de la glycérine pour la décolororer et ainsi de suite jusqu'à coloration persistante.

Par addition de glycérine, la neutralisation est obtenue lorsque l'acide borique est entièrement transformé en métaborate. En multipliant le nombre de centimètres cube de soude décinormale employés par 0,062, on obtient la quantité d'acide borique.

Ce renforcement de l'acide borique par les alcools polyvalents est un phénomène particulier. Kauf-

mann (*Zeits. f. anorg. Ch.*, III, **1901**) l'attribue à la formation d'un complexe $C^3H^5OHO^2BOH$. Cette combinaison éthérée se détruit par suite de l'état d'équilibre qui s'établit, d'autant plus que la solution est moins riche en alcool (Kahlenberg et Schreiner (*Zeits. f. phys. Ch.*, XX, 557).

Hundeshagen a aussi étudié ce phénomène (*Zeits. f. anorg. Ch.*, III, **1901**). C'est ainsi qu'en mélangeant deux solutions alcalines, l'une de glycérine rougissant la phénolphtaléine, l'autre de borax, on obtient une solution acide, et que, inversement, en additionnant d'eau acidulée, une solution de glycérine et de borax acide, on obtient un liquide alcalin.

On obtient aussi une réaction alcaline en mélangeant des fluorures alcalins acides à de l'acide borique, ce qui montre la grande tendance du bore à former de l'acide hydrofluoborique.

L'acide borique n'agit pas sur le méthylorange, mais il est acide à la phénolphtaléine. L'acide borique et les borates renforcés par un alcool polyvalent agissent sur ces deux indicateurs ; mais on emploie de préférence la phénolphtaléine pour le dosage acidimétrique de ces composés. Beermann a aussi constaté ce phénomène de dissociation variable avec la température et la concentration de l'acide borique et de ses sels ; il renonça à tout dosage volumétrique de l'acide borique, car il en obtenait toujours 5 à 7 % de trop.

Barthe (*Journal de pharm. et de ch.*, **1894**, XXIX. 163) a dosé indirectement l'acide borique de la façon suivante : L'acide borique ne sépare pas d'iode d'une solution d'iodure et d'iodate de potassium. On ajoute à ce mélange de l'acide sulfurique titré et l'on note la quantité d'iode libérée. Il est surprenant que Barthe n'ait pas effectué cette réaction en présence de glycérine ou d'un alcool polyvalent. C'est ce que fait Jones (*Amer. Journ. Science*, **1899**, 147). Cet auteur a employé la mannite. Dans des conditions bien déterminées, en présence de mannite, l'acide borique sépare du mélange d'iodure et d'iodate une quantité équivalente à l'acide métaborique en solution, comme le font les acides minéraux monobasiques.

Je puis, grâce à de nombreux essais, confirmer les indications de Jones. La mannite agit d'une façon beaucoup plus active que la glycérine ; des combinaisons boriques plus acides se formant lorsque le nombre de groupes hydroxyle de l'alcool augmente. En une demi-heure la quantité d'iode séparé est double en présence de mannite de celle libérée en présence de glycérine.

Détermination de l'acide borique dans la viande

Pour rechercher qualitativement l'acide borique dans la viande, Schaffer (*Chem. Zeitz.*, **1897**, 589) recommande d'en prendre un morceau gros comme une noix, etc., le hacher finement et de l'agiter avec 25-30 centimètres cubes d'eau chaude aiguisée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. En présence d'acide borique, le papier de curcuma plongé dans le liquide se colore en brun rouge après dessiccation.

Haefelin (*Jahresb. d. Pharm.*, **1897**, 733) fait bouillir la viande, exempte de graisse et coupé en tranches minces (10 grammes), avec un mélange de 2 centimètres cubes de glycérine, 4 centimètres cubes d'alcool et 4 centimètres cubes d'eau ; on filtre, puis on fait l'essai au curcuma.

Pour l'analyse quantitative, on mélange 5 grammes de viande finement hachée avec 1/2 gramme de carbonate de soude anhydre, on la dessèche au bain-marie, puis au bain de sable et on la calcine avec une petite flamme d'abord, puis en augmentant celle-ci. Toute l'opération se fait dans une capsule de platine. On extrait le résidu à l'eau, on filtre la solution et on élimine le phosphore par la méthode de Pollenske (*Arbeiten des K. Gesundheitsamtes*, XVII, 561). Pour cela on acidule le liquide à l'acide chlorhydrique et l'on ajoute goutte à goutte une solution de chlorure ferrique jusqu'à ce que la solution se colore en jaune clair. On chasse l'acide carbonique par évaporation au bain-marie, puis on ajoute de la soude pour éliminer l'excès de fer. Tout l'acide phosphorique est ainsi insolubilisé, le précipité qui se forme est un mélange d'hydrate et de phosphate ferriques. Quand la solution est froide, on la filtre et on en emploie une portion aliquote pour les dosages.

Méthode de Partheil. — C'est une méthode d'extraction de l'acide borique par l'éther. L'appareil dans lequel elle s'effectue est construit de telle sorte que les vapeurs d'éther provenant d'un petit ballon à distiller traversent d'une façon continue la solution à extraire et se condensent pour revenir dans le premier récipient. La solution doit être acidulée à l'acide chlorhydrique ; les acides sulfurique et nitrique seraient entraînés par l'éther. L'opération dure environ 18 heures ; on change alors l'éther pour s'assurer que tout l'acide est bien extrait. L'éther est ensuite évaporé dans un dessiccateur et l'acide borique pesé à poids constant.

Méthode de Joergensen. — On titre à la phénolphtaléine, la solution neutralisée au méthylorange. Il faut aussi éliminer au préalable l'acide phosphorique. En effet, le phosphate disodique est neutre au méthylorange, si l'on n'éliminait pas l'acide phosphorique, on doserait donc comme acide borique un tiers du premier.

L'analyse d'une substance destinée à la conservation des aliments nous a donné :

Eau	16,6 %
Substance organique	59,0 %
Sels	25,0 %

C'était une poudre blanche, composée en majeure partie de gomme arabique, qui renfermait du calcium, du potassium, du magnésium, du sodium et de l'acide borique.

L'acide borique fut dosé par la méthode de Partheil, il y avait 17,39 % B^2O^3.

Détermination de l'acide borique dans le lait

On peut effectuer cette détermination de plusieurs manières.

Jenkins (*Ber d. landw. Versuchstat. Connecticut*, **1901**, 106) traite 10 centimètres cubes de lait par 7 gouttes d'acide chlorhydrique, avec ce liquide il mouille un morceau de papier au curcuma qu'il

sèche ensuite sur un verre de montre au bain-marie. La coloration rougeatre due à la présence d'acide borique passe au bleu-noir par addition d'ammoniaque. Weil (*Apoth. Ztg.*, LXXVII, 667) ajoute inversement 10 centimètres cubes de lait à 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique et reconnaît la présence d'acide borique à la coloration que prend, quand on le plonge dans ce liquide, du papier au curcuma qu'on sèche ensuite au bain-marie après l'avoir neutralisé avec du carbonate de soude.

Kretzschmar (*Vers. deutsch. Naturf. u. Aertze*, **1896**) concentre le lait par évaporation, ajoute de l'acide chlorhydrique fumant, évapore à sec et examine le spectre d'une flamme incolore dans laquelle on introduit le résidu.

Détermination de l'acide borique dans la margarine

On détermine l'acide borique dans les graisses comme dans le lait et la viande, en calcinant la substance à analyser et en extrayant le résidu à l'eau. L'odeur qui se dégage pendant cette opération est fort désagréable, aussi a-t-on cherché à l'éviter.

Beythien (*Zeits. f. Unters. d. Nahrungsm. u. Genussm.*, XVI, 764) a fait une série d'essais pour extraire tout l'acide borique que peut renfermer une graisse par agitation de celle-ci à l'eau chaude. Il pèse 50 à 100 grammes de margarine dans un ballon d'Erlenmeyer, ajoute 50 grammes d'eau chaude et agite vivement. On laisse séparer ensuite les deux couches liquides, on filtre encore chaud sur un filtre sec et l'on refroidit le filtratum à la température ordinaire. On titre ensuite une portion aliquote de ce liquide, à la phénolphtaléine, avec de la soude décinormale, en opérant en présence de glycérine. Il est bon de faire un essai comparatif avec une graisse renfermant une quantité comme d'acide borique. On obtient des valeurs suffisamment exactes en pratique en admettant, sans le déterminer, que la teneur en eau de la margarine est de 10 $^0/_0$.

Fischer (*Zeist. f. Unters. d. Nahrungs. u. Genussm.*, **1900**, 20) saponifie la majeure partie de la margarine avec une solution aqueuse de potasse, évapore à sec, puis calcine. On dose l'acide borique par la méthode de Joergensen.

Partheil (*Zeits. f. Unters. d. Nahrungs. u. Genussm.*, **1902**, 1052) fond 50 grammes de margarine et chauffe avec 20 centimètres cubes d'eau, puis il laisse déposer et refroidir. Il fait écouler le liquide en perçant un trou dans la graisse figée. On répète plusieurs fois cette opération. Puis on réunit les liquides aqueux, on les alcalinise, on évapore et on calcine. Le résidu est extrait à l'éther.

Bellocq (*Monit. de la Pharm.*, **1896**, 33) avait déjà indiqué un mode d'extraction par l'éther, mais sans décrire d'appareil, il précipite l'acide borique de sa solution éthérée par un courant de gaz ammoniaque. Il n'indique pas avoir opéré quantitativement. Ses résultats n'auraient pu, du reste, être ainsi que bien inférieurs à ceux de Partheil.

Hebebrand (*Zeits. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmitteln*, **1902**, 5, 57 et 721) extrait en trois fois 20 grammes de margarine avec environ 300 grammes d'eau, il filtre le liquide et le ramène exactement à 300 centimètres cubes.

On en évapore alors 150 centimètres cubes après neutralisation par aussi peu de carbonate de soude que possible. On calcine fortement le résidu, on le reprend par 5 centimètres cubes d'eau faiblement acidulée à l'acide chlorhydrique et on verse ce liquide avec 15 centimètres cubes d'alcool dans une capsule de platine. A la solution alcoolique on ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (d = 1,19) et, après refroidissement, exactement 0,2 c. c. d'une solution de curcumine à 0,1 $^0/_0$. On agite, on laisse reposer une demi-heure et on compare alors la teinte du liquide avec celles d'une série d'échantillons préparés exactement de la même façon avec des quantités variées et connues d'acide borique. Dans ces conditions, en l'absence d'acide borique le liquide est jaune verdâtre. La présence de 0,1 mgr. d'acide borique est marquée par une teinte brunâtre, pour 10 milligrammes, la coloration est d'un beau rose. Les différences de teintes sont surtout marquées entre 1 et 5 milligrammes. Il n'y a pas d'inconvénient à ce que le liquide renferme du chlorure de sodium ou d'autres sels, ils se déposent rapidement et ne gênent en rien la réaction.

Pour comparer les teintes, Hebebrand emploie des tubes étirés aplatis dans le bas, la partie inférieure renferme 5 centimètres cubes, la partie supérieure 30 centimètres cubes divisés en deux volumes égaux par un trait, les tubes sont bouchés à l'émeri. On y verse 5 centimètres cubes de solution borique, 15 centimètres cubes d'alcool, 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 0,2 c. c. de solution alcoolique de curcumine. On agite vivement, on laisse reposer 3/4 d'heure dans un endroit frais et on compare les teintes devant un papier blanc. Cette méthode donne, au dire de son auteur, de très bons résultats.

En comparant toutes ces méthodes, on voit que les seules applicables en pratique, pour un chimiste étudiant les substances alimentaires, sont celles de Joergensen, de Partheil et d'Hebebrand, celle de Joergensen présente déjà l'avantage de ne nécessiter aucun appareil spécial.

Dans les cas d'expertise devant les tribunaux la méthode de Partheil a le désavantage qu'il faut supposer que l'acide borique est le seul composé extrait, ce qui n'a pas lieu avec les autres procédés.

La méthode de Hedebrand est originale, mais tout le monde n'en sera pas partisan en raison de la difficulté qu'il y a à obtenir par colorimétrie des résultats identiques à ceux de l'analyse.

Les avis sont partagés sur le procédé de Gooch, il donne des résultats très exacts pour l'étude scientifique des composés inorganiques, mais il est trop compliqué pour l'analyse des substances alimentaires. Je dois reconnaître que la détermination à l'état de phosphate de bore que j'ai proposée, présente le même inconvénient.

Sur les analystes et le contrôle des denrées alimentaires

(*Chemiker Zeitung*, XXIX p. 503.)

La préparation que l'on réclame d'un chimiste chargé de l'analyse des denrées alimentaires et la façon dont le contrôle chimique de ces produits doit être exercé ont été récemment le sujet de vives discussions dans divers cercles. Or souvent, on se place à un mauvais point de vue. Les renseignements ci-dessous fournis par des gens absolument compétents seront donc certainement bien accueillis.

I

L'organisation de la police des denrées alimentaires et des stations d'essai en Suisse

Par **M. G. Ambühl**, à Saint Gall.

Jusqu'ici l'organisation et l'établissement de la police des denrées alimentaires est une affaire cantonale (On sait qu'il existe en Suisse 25 cantons et demi-cantons, ayant chacun leur code et leur gouvernement). Les lois organiques fédérales de 1847 et 1874, n'ont pas centralisé ce qui concerne ce domaine. Ce n'est que le 11 juillet 1897 que le peuple suisse a adopté un article constitutionnel 69 *bis*, disant : « La confédération est chargée d'établir des dispositions légales sur : *a*) le commerce des denrées alimentaires ; *b*) le commerce d'autres objets de consommation pouvant mettre en danger la vie ou la santé ; l'exécution de ces dispositions est confiée aux cantons sous la surveillance et avec l'appui financier de la Confédération. Par contre, le contrôle des produits étrangers entrant dans le territoire suisse revient à la Confédération. Mais cet article constitutionnel qui doit, comme en Allemagne, faire de la législation sur les produits alimentaires quelque chose de fédéral, n'existe encore en vérité que sur le papier. La « loi fédérale sur les denrées alimentaires » a bien été adoptée en premier débat par les deux chambres, mais elle doit affronter un second débat, puis être adoptée par le peuple suisse. On ne peut prévoir quel sera son sort. En effet, comme cela s'est produit pour la loi sur la margarine en Allemagne, les agriculteurs suisses, parti puissant, veulent que cette loi de police sanitaire soit au service du protectionnisme et du prohibitionnisme agraire.

Au cours de ces trente dernières années, les cantons ont déjà établi des réglementations spéciales pour combattre les falsifications et ont créé les organismes nécessaires à leur application. Saint-Gall donna le branle en 1874, Neuchatel suivit en 1875, Zurich et Lucerne en 1876 et, actuellement, les plus petits états possèdent une organisation et des lois pour contrôler le commerce des denrées alimentaires et, dans les cas de falsification, pour appliquer des peines. Comme pour les autres lois cantonales, ces règlementations diffèrent beaucoup d'un état à l'autre. Dans chaque canton, on vise plutôt telle ou telle chose, suivant les us et coutumes, les anciennes façons de voir, suivant que le pays est plutôt industriel ou agriculteur, allemand ou romand, plat ou montagneux. En 1899, le bureau fédéral de salubrité a rassemblé toutes ces prescriptions cantonales sur le commerce des denrées alimentaires et les organismes de contrôle et les a publiés en un volume de près de 800 pages.

Les cantons chez lesquels la législation est la plus avancée, Berne, Zurich, Thurgovie, Saint-Gall, possèdent à la fois une loi qui, soit par elle-même, soit en accord avec le service sanitaire, réglemente la police des denrées alimentaires, et un règlement d'application de cette loi. Au contraire, de ce qui se passe en Allemagne, où l'on voit souvent des inobservations minimes de la loi être traduites, faute de dispositions convenables d'application, à grand renfort d'experts devant les tribunaux; en Suisse, lorsqu'il ne s'agit que de bagatelles, elles sont du ressort bien moins coûteux et bien plus simple de la police. Tandis qu'en Allemagne, le jour même dans le Sud, le lendemain dans l'Ouest et le surlendemain dans le Nord, un tribunal statue, avec l'aide d'experts qui ne sont pas d'accord toujours, si l'addition de farine à une saucisse, par exemple, est une falsification aux termes de la loi sur les denrées alimentaires, les règlements suisses ont déjà tranché ce point et d'autres analogues : la farine n'intervient pas dans la fabrication des saucisses, quiconque désobéit à ce règlement de police est condamné à une amende par les voies légales les plus simples, c'est-à-dire qu'il n'est besoin ni de procureur général, ni d'avocat, ni d'expert. Pour les cas plus graves de falsification proprement dite, il est évident que ce sont les tribunaux qui statuent et peuvent infliger soit une amende, soit de la prison. Nous estimons que c'est un grand avantage de certaines législations cantonales : 1° d'avoir, par des règlements spéciaux déterminé la portée du terme falsification, des modes permis de fabrication et des additions interdites, ce qui simplifie au plus haut point la preuve de la fraude ; 2° d'avoir prévu la voie policière pour la répression des infractions peu graves qui ne constituent pas une réelle sophistication.

Les cantons suisses disposent soit de deux, soit de trois organismes pour assurer le contrôle des denrées alimentaires et les mesures sanitaires connexes :

a) *Le laboratoire cantonal* dirigé par un ou plusieurs chimistes diplomés (chimiste cantonal, adjoints et assistants) pourvu des aides suffisants et muni d'un matériel permettant les recherches chimiques, physiques et, en partie, bactériologiques. Pour la plupart des cantons, ce laboratoire sert non seulement au contrôle des denrées alimentaires mais aussi à celui des diverses prescriptions hygiéniques relevant des tribunaux de simple police et analogues. C'est le cas pour Bâle-Ville, Berne, Genève,

Glarus, Lucerne, Neuchatel, Saint-Gall, Schwytz, Tessin, Thurgovie, Vaud, Valais et Zurich. Dans la plupart de ces laboratoires cantonaux, on fait aussi les analyses techniques et commerciales, le prix de l'analyse étant en général versé à la caisse de l'état, rarement au chimiste même. Cette extension de l'activité des chimistes officiels provient de ce que, à part Zurich et Genève, il n'existe guère en Suisse de laboratoires privés d'analyse comme le cas est fréquent en Allemagne. Les stations fédérales de Zurich, de Berne et de Lausanne ne s'occupent que des études agricoles. Dans les cantons d'Argovie, des Grisons, de Schaffhouse, de Soleure et de Zoug c'est le professeur de chimie de l'école secondaire qui assure, soit seul, soit avec un assistant, le service du laboratoire cantonal ; à Fribourg c'est la station laitière qui assume cette tâche. Le demi-canton d'Appenzel (Rhodes-Extérieures) s'est assuré le droit de faire, effectuer ses analyses par le laboratoire de Saint-Gall. La ville et le canton de Zurich ont un seul laboratoire, le chimiste cantonal en est le chef ; le contrôle des denrées alimentaires est assuré par lui et son collègue de la ville qui est en outre chargé du contrôle des filtres du service municipal des eaux et du pouvoir lumineux du gaz de la ville.

Pour chacun de ces laboratoires, on a établi un règlement de service dont les dispositions varient d'un canton à l'autre. Voici, par exemple, celles du laboratoire de Saint-Gall :

1) Il est placé sous la direction des autorités sanitaires supérieures du canton, mais outre les recherches relatives à la santé publique et à la police des denrées alimentaires, il en effectue d'autres soit pour l'administration, soit pour les tribunaux, soit aussi pour les particuliers ; 2) ses clients, autorités ou particuliers, se mettent directement en relation avec le chimiste cantonal ; 3) il possède une échelle de taxes pour les travaux officiels et particuliers ; ces taxes sont payées à la caisse de l'état ; c'est sur leur produit que sont prélevés les frais du laboratoire (garçons, appareils, bibliothèque), l'excès revient à l'état ; 4) le chimiste cantonal est tenu de donner des conférences à la commission sanitaire et de faire des tournées d'inspection.

b) *La commission sanitaire publique* est le second organisme existant dans plusieurs cantons ; sur des instructions reçues des membres surveillant dans tout le territoire du canton le commerce des denrées alimentaires. Avec des appareils simples ils effectuent des tournées et transmettent tous les échantillons douteux au laboratoire cantonal. Des bureaux existent dans les petites localités qui assurent ainsi le contrôle, même pour les bourgades de 300 à 400 habitants, du lait, du pain, de la viande, de la charcuterie, du beurre, du vin, de l'eau, etc. Dans les agglomérations plus grandes, sur les marchés, la police est également chargée de prélever des échantillons.

c) *Les inspecteurs de l'alimentation* sont soit des fonctionnaires spéciaux, soit des employés du laboratoire cantonal ; ils n'existent guère que dans les cantons de Berne et de Thurgovie. Ils se rendent dans les boutiques des localités et prélèvent des échantillons, comme les « praticiens ambulants » de Bavière. On songe aussi, dans d'autres cantons, à créer cette fonction si la loi fédérale, qui la prévoit, était rejetée par le peuple.

Au cours de ces dernières années, nombre de cantons se sont refusés à modifier leur contrôle de denrées alimentaires en raison de l'établissement prochain de la réforme fédérale, et nombre de laboratoires attendent, pour s'agrandir, la subvention de la confédération. Cette centralisation de la législation aura pour premier effet, une meilleure surveillance des importations suisses puisque, jusqu'ici, le contrôle s'en fait presqu'exclusivement à l'intérieur du pays.

II

Laboratoires d'analyse et contrôle des denrées alimentaires en France

Par **M. Alfred Krauss**, à Paris.

Tandis qu'il existe, en Allemagne, un grand nombre de laboratoires d'analyse, effectuant le contrôle des denrées alimentaires, des analyses industrielles et médicales, et dirigés par des particuliers, alors que les laboratoires officiels sont en si petit nombre qu'ils sont presque des exceptions, tout le contrôle officiel chimique en France est exclusivement aux mains de laboratoires de l'état ou municipaux et seulement par exception à celles de particuliers qui, dans ce cas, sont généralement des experts devant les tribunaux.

L'installation et l'organisation des laboratoires, l'instruction, l'avancement et le traitement des chimistes varient avec la localité néanmoins on peut se rendre compte d'une façon générale des conditions moyennes en étudiant le plus important de tous les laboratoires français, le laboratoire municipal de la ville de Paris.

Avant d'en faire la description nous citerons brièvement les laboratoires les plus connus. Ce sont les laboratoires municipaux de Paris (pour Paris et le département de la Seine, directeur Girard) de Lyon, de Bordeaux et de Marseille qui assurent le contrôle des denrées alimentaires, du lait, des marchés, etc. ; le laboratoire de toxicologie de la préfecture de police, directeur Ogier ; le laboratoire de l'observatoire de Montsouris pour le contrôle chimique et micrographique de l'eau de Paris, directeurs Lévy et Miquel ; le laboratoire d'essai des appareils d'éclairage, directeur Defrance ; la station d'essai des matériaux de construction de la ville de Paris (ciments, plâtre, etc.) ; le laboratoire du ministère des finances (contributions indirectes), pour les analyses de la douane et du fisc, principalement l'alcool et le sucre, directeur Bordas ; le laboratoire du ministère du commerce pour les expertises, directeur Halphen ; le labo-

ratoire de la monnaie, directeur Hanriot; le laboratoire de l'Ecole supérieure de Pharmacie délivrant l'autorisation d'entrée aux produits pharmaceutiques, directeur Guignard; le laboratoire de l'Ecole des mines (eaux minérales et analyses industrielles de tout genre). En outre, il existe une trentaine de laboratoires d'experts et contre-experts (1).

Les analyses médicales sont souvent remises aux pharmaciens, soit que ceux-ci les effectuent eux-mêmes, soit qu'ils en chargent quelqu'un des laboratoires que nous venons de citer. Enfin, il existe encore des stations d'essai et de contrôle pour des buts industriels et commerciaux déterminés, dont le caractère n'est pas exclusivement chimique (Bourse du Commerce), mais dont les conditions satisfont à celles d'un laboratoire.

Nous en revenons maintenant au laboratoire municipal de Paris, Ch. Girard, qui fit la plus active propagande pour cette idée, obtint, soutenu par Wurtz et Delatre, que le conseil municipal demandât, le 28 février 1877, au préfet de police de lui soumettre un projet de laboratoire municipal. En 1878, Girard fut chargé de cette organisation. Un décret du 10 février 1881 étendit le cercle d'activité de la nouvelle institution, il devenait accessible au public, en même temps qu'on établissait un tarif unique pour les analyses. En 1887 sa sphère d'activité fut étendue à tout le département de la Seine.

Le laboratoire municipal est l'expert officiel et l'adjoint technique du préfet de police. Il a la surveillance du commerce des denrées alimentaires et des questions d'hygiène publique et privée, c'est lui qui fait l'analyse chimique et microscopique des boissons et des aliments que ses inspecteurs prélèvent dans les fabriques, les maisons de commerce, les magasins, les marchés boucheries, restaurants et cafés; c'est lui qui fait détruire les marchandises reconnues nuisibles. Des boissons alcooliques arrivant dans les gares, on prélève des échantillons qui sont adressés au laboratoire municipal. C'est à lui que revient la surveillance de l'observation des décrets réglementant la vente du pétrole et des huiles minérales, celles des feux d'artifices, des matières explosives, des poisons, la surveillance aussi des installations des brasseries et des restaurants, l'analyse des jouets d'enfants coloriés de produits toxiques, celle des eaux minérales, le contrôle des théâtres au point de vue du danger d'incendie, du chauffage, de l'éclairage, de l'imprégnation, l'enlèvement, l'analyse et la destruction des engins explosifs. Le laboratoire municipal fournit deux sortes de renseignements au public : analyses gratuites ne donnant d'indication que sur la qualité (bon ou mauvais) sans indication de composition et analyses payantes de toutes espèces dont nous donnons ci-dessous le tarif.

Organisation du laboratoire. — Le laboratoire municipal est dirigé par un directeur nommé par le préfet de police. Il est choisi sur une liste de trois candidats établie par le Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine. Il est, en même temps, expert devant les tribunaux. Il y a, en outre, deux sous-chefs, trois chimistes principaux, vingt-cinq chimistes, vingt-et-un inspecteurs-experts, cinq assistants, quatre aides, deux commis, un huissier, quatre ouvriers. Tout le personnel est divisé en deux services, le service municipal et le service départemental, enfin il est adjoint au personnel un certain nombre d'employés de bureau. Le recrutement du personnel se fait de la façon suivante : Les candidats, qui sont soumis à un examen, le même pour les chimistes et les inspecteurs, doivent être français, âgés de 21 à 30 ans, avoir accompli leur service militaire et être déclarés aptes par une commission médicale. Ils doivent avoir 16 inscriptions de médecine, ou 12 de pharmacie ou 3 ans de pratique dans un laboratoire chimique, ou être licenciés ès sciences, ou enfin être diplomés d'une des écoles suivantes : Ecole centrale, Institut national agronomique, Ecole municipale de physique et de chimie, Institut chimique de Nancy, Ecole de chimie industrielle de Lyon. Les candidats admis sont d'abord nommés assistants et ne peuvent passer chimistes qu'au bout d'un an. Tous les 3 ans, ils avancent d'une classe. L'examen comporte trois parties : Une épreuve écrite sur une question générale de falsification de denrées alimentaires et pour laquelle le candidat dispose de 2 heures. Une épreuve orale sur la chimie générale, les falsifications et les moyens de les reconnaître et sur les ordonnances et lois réglementant la matière. Enfin une épreuve pratique au laboratoire. Les chimistes principaux sont nommés après un nouvel examen et sont choisis parmi les chimistes et inspecteurs ayant au moins trois ans de fonction. Il existe encore neuf inspecteurs « dégustateurs ». Ceux-ci passent un examen sur le droit, les mathématiques, la rédaction des procès-verbaux et une épreuve pratique pour reconnaître les vins de diverses provenances et les vins falsifiés.

Les traitements de ses employés sont les suivants :

Directeur 1e cl.	12 000 fr.	Chimiste, commissaire, inspecteur 4e cl.	2 800 fr.
» 2e »	10 000 »	» » » 5e »	2 400 »
Sous-chef 1e »	9 000 »	Assistant stagiaire	2 100 »
» 2e »	8 000 »	Aide 1e cl.	2 200 »
» 3e »	7 000 »	» 2e »	2 000 »
Chimiste principal 1e cl.	6 000 »	» 3e »	1 800 »
» » 2e »	5 500 »	Commis 1e cl.	2 000 »
» » 3e »	5 000 »	» 2e »	1 900 »
» » 4e »	4 500 »	» 3e »	1 800 »
Chimiste, commissaire, inspecteur 1e cl.	4 000 »	Garçon 1e »	2 000 »
» » » 2e »	3 600 »	» 2e »	1 900 »
» » » 3e »	3 200 »	» 3e »	1 800 »

Il existe un comité de contrôle permanent du laboratoire municipal. Parmi ses 14 membres signalons les Prof. Gautier, Proust, Riche, Schlœsing et Troost.

(1) Nous n'avons reproduit cet article que pour éviter de présenter à nos lecteurs une revue incomplète.

Le tarif des analyses est le suivant :

Vin	5-20 fr.
Cidre, bière, vinaigre, alcool, liqueurs, sirops, confitures	20 »
Sucre, miel, glucose	10 »
Lait	10-20 »
Beurre, graisses, huiles alimentaires	20 »
Cacao, chocolat, thé, poivre, chicorée	20 »
Farine, pain, biscuits	20 »
Sel	20 »
Conserves	20 »
Carbure et agents d'éclairage	40 »
Parfumerie et teintures pour les cheveux	20 »
Produits pharmaceutiqnes	20 fr.
Viandes, poissons, volailles	20 »
Eaux (analyse bacteriol. et biologique)	10-20 »
» (analyse chimique complète et bactériologique)	100 »
Eaux minérables (anal. chimique complète et bactériologique)	1 000 »
Appareils de filtration (essai)	40 »
Etain pour étamage	5 »
Soudure et analogues	5 »
Papier, bonbons, jouets	5 »
Pétrole	5-40 »

Du 1er janvier au 30 septembre 1904, il a été effectué 28 398 analyses, parmi celles-ci, pour le public, 945 analyses payantes et 2 241 analyses gratuites et 25 212 prises d'échantillon.

Dans les 20 premières années de son existence, le laboratoire a fonctionné comme expert dans plus de 100 attentats anarchistes et autres accidents dus à des substances explosives. De 1895 à 1900, il fait plus de 30 expertises sur des locaux rendus insalubres par l'oxyde de carbone.

Le laboratoire municipal a publié un grand nombre de travaux importants signés des noms de Girard, Sanglé-Ferrière et de Brévans.

Pour terminer nous indiquerons quelques chiffres à propos du laboratoire de bactériologie de la préfecture de police (directeur Miquel). De mars 1903 à janvier 1904, il a été effectué 4 510 analyses, dont 1 937 de tuberculose, 1 345 de diphthérie et 1 228 diverses.

III

Les chimistes des denrées alimentaires en Angleterre

Par **M. E. Naef**, à Manchester.

Le contrôle des denrées alimentaires en Angleterre revient au « public analyst ». Dans la plupart des cas, il exerce aussi la fonction de « district agricultural chemist » et son activité est limitée alors par le « Food and Drugs Act » et par le « Fertilizer and Feeding Stuffs Act ». La préparation scientifique de ces chimistes n'est pas réglée strictement et l'on ne s'inquiète pas, en général, qu'il ait fait une étude approfondie de la chimie des denrées alimentaires. On prévoit cependant des modifications dans ce sens. La plupart des chimistes analystes actuels sortent de l'Institute of Chemistry (F. I. C) qui, outre une instruction générale, donne un cours spécial sur la chimie des denrées alimentaires. Il est cependant d'usage de réclamer une expérience pratique comme assistant dans un laboratoire existant.

Les nominations sont à vie et faites par le « County Council », son choix est cependant soumis à l'approbation du « Local Government Board » qui peut aussi ordonner le remplacement du titulaire. Les autorités sont libres de choisir n'importe qui, sans s'inquiéter de ses capacités ; il arrive souvent que la possession d'un laboratoire est prise en considération. En règle générale, les petits Counties n'ont pas d'analyste, une seule et même personne fait alors le travail pour deux ou trois districts. Les laboratoires sont, la plupart du temps, la propriété privée du chimiste, il a la charge de son entretien et de ses assistants. Ces derniers sont souvent très peu payés, souvent même on leur réclame une certaine somme (20 à 30 £) lorsqu'ils sont peu préparés et veulent « apprendre le métier ». Cette pratique donne lieu à de fréquents et inévitables mécomptes. La position de « public and agricultural analyst » ne comporte aucun traitement et l'établissement des taxes d'analyses est laissé au seul jugement du chimiste. Ce n'est que dans les rares cas ou le laboratoire est subventionné par le gouvernement que le chimiste a un traitement fixe.

Il n'existe pas non plus de préceptes conventionnels pour effectuer les analyses et la plus grande liberté est laissée à l'analyste à ce sujet, souvent à son préjudice. Néanmoins le chimiste anglais considère que c'est un avantage et que cela rend le travail plus intéressant.

En dehors du travail officiel, l'analyste s'occupe de recherches privées, d'analyses industrielles et de consultations. Ce sont souvent celles-ci qui rendent la situation lucrative.

A côté des « public analysts » il y a les chimistes municipaux, nommés par le Borough Council et qui sont sensiblement dans les mêmes conditions. Les laboratoires privés, à côté des analyses de produits alimentaires, s'occupent de questions industrielles et prennent souvent le caractère de chimistes consultants. Il est important, pour cela, d'avoir l'expérience de plusieurs procédés techniques et les techniciens habiles trouvent souvent dans ce genre d'affaire une situation très rémunératrice.

Bien qu'on n'estime pas encore la culture scientifique à sa juste valeur en Angleterre, la situation ociale du chimiste des denrées alimentaires est appréciée.

IV

La chimie des denrées alimentaires et des produits commerciaux en Italie

Par **M. Aldo Bolis**, à Milan.

Les laboratoires chimiques qui affectuent les analyses commerciales et le contrôle des denrées alimentaires et qui sont dirigés par des particuliers, tels qu'il en existe tant en Allemagne, sont assez rares en Italie. Ce n'est que dans quelques grandes villes que l'on en a créé ces dernières années et ils s'occupent surtout d'analyses et de questions techniques. Le contrôle des marchandises et des denrées alimentaires est effectué, en Italie, surtout par les laboratoires municipaux officiels et par les laboratoires des écoles secondaires et supérieures.

Dans toutes les villes (*municipi*) il y a un bureau d'hygiène (*officio d'igiene*) dirigé par un médecin (*ufficiale sanitario*) du domaine duquel sont toutes les questions qui intéressent l'hygiène, comprenant, par conséquent, le contrôle chimique des denrées alimentaires, l'analyse bactériologique des eaux, etc. Dans presque toutes les grandes et moyennes villes est adjoint à ce bureau un laboratoire chimique qui est indépendant ou relié à d'autres laboratoires de hautes écoles. Dans ce dernier cas, la commune alloue une subvention annuelle à l'école dont dépend le laboratoire.

Le contrôle hygiénique et chimique des denrées alimentaires est, en général, très bien fait et la vente de marchandises altérées ou falsifiées énergiquement et judicieusement empêchée.

Ces laboratoires municipaux effectuent aussi toutes les analyses pour le public ; en ce qui concerne les analyses commerciales ou techniques, on s'adresse encore plus volontiers aux laboratoires publics des écoles techniques (par exemple les laboratoires de la Societa d'incorraggiamento d'arti e mestieri, à Milan), qui sont plus grandement installés ou aux laboratoires des écoles agricoles et des stations d'essai. Ce sont ces derniers qui font le plus grand nombre d'analyses. Cela vient de ce que les marchés de superphosphates et d'engrais chimiques, qui représentent de beaucoup la plus grande partie des analyses commerciales en Italie, ne se font que sur la base des résultats analytiques fournis par ces laboratoires. Ces analyses sont toujours faites contradictoirement : vendeur et acheteur envoient chacun deux échantillons cachetés à un ou à plusieurs laboratoires ; si l'écart entre les deux analyses ne dépasse pas une certaine valeur (généralement 0,50 $^0/_0$ P^2O^5 soluble au citrate et 0,20 $^0/_0$ Az^2), on en prend la moyenne, sinon on s'en rapporte à une troisième analyse.

Il résulte de cela que l'on ne rencontre pas si souvent qu'en Allemagne des chimistes indépendants, s'occupant d'analyses commerciales ou de denrées alimentaires. Les chimistes municipaux sont souvent, dans les petites villes, professeurs de chimie aux écoles réales secondaires (*instituti technici*), leur laboratoire sert de laboratoire municipal ; ils reçoivent une subvention spéciale et un certain pourcentage sur les analyses pour le public. Dans les villes qui ont un laboratoire et un chimiste spéciaux celui-ci est nommé par la municipalité, après une inscription publique, suivant son titre ou ses examens. Souvent la commission nommée pour faire un choix a devant elle plusieurs personne entre qui décider ; on comprend que dès lors, outre la capacité du candidat, la façon dont il est recommandé est de grande importance.

Le jeune chimiste qui veut se lancer dans cette voie n'a besoin d'autre titre que de celui de docteur en chimie. Ce titre est délivré par la faculté de chimie pure et par la faculté de chimie pharmaceutique, le dernier est peut-être préférable. Il y a quelques années, on exigeait que le candidat eut passé à l'Ecole supérieure d'hygiène de Rome, mais on a abandonné cette condition. En tous cas, on exige un stage pratique plus ou moins long dans un laboratoire public, d'abord comme assistant volontaire, ensuite comme assistant. En Italie, le nombre des étudiants en chimie s'est beaucoup accru et notre industrie chimique est encore trop jeune pour pouvoir donner du travail à la plupart d'entr'eux. Il ne faut donc pas s'étonner que les laboratoires soient encombrés d'assistants et de volontaires.

On m'a souvent demandé s'il était intéressant de créer en Italie des laboratoires privés ; j'ai toujours répondu non, bien qu'on se rende toujours plus compte chez les commerçants de la nécessité des analyses chimiques. Car il est certain que, comme matériel et personnel, nos laboratoires publics suffisent amplement à la tâche et leur caractère officiel les fait préférer par les commerçants et les industriels.

V

Quelques mots sur les laboratoires publics et les chimistes en Belgique

Par **M. R. Lucion**, à Bruxelles.

Au contraire de ce qui a lieu en Allemagne, les laboratoires privés d'analyse sont relativement rares en Belgique. A part les laboratoires de fabriques appartenant à de grandes sociétés, comme Solvay et Cie, de Marcinelle et Couillet, John Cockerill, la Vieille-Montagne, etc , les laboratoires des universités, des instituts spéciaux, des ministères de l'agriculture et des finances et les laboratoires municipaux des grandes villes (Bruxelles, Gand, Liège, Anvers, etc.) qui ont été créés pour la surveillance des falsifications des denrées alimentaires, il existe pourtant quelques laboratoires commerciaux et indus-

triels, très connus et qui rapportent à leur propriétaire entre 10 000 et 15 000 francs par an ; tels sont les laboratoires A. Meurice, à Bruxelles, van Melckebeke, à Anvers, J. Delaite à Liège, Pivon à Charleroi, etc...

L'industrie du sucre a ses chimistes spéciaux ; l'acheteur et le vendeur ont chacun les leurs ; puis viennent ceux appelés à trancher les contestations qui, seuls, sont officiellement reconnus par le gouvernement. Les plus importants laboratoires pour l'analyse sucrière sont ceux de F. Sachs, à Bruxelles, de Desmurs, à Anvers et de Delville, à Fournay ; à part ceux-ci qui peuvent rapporter 8 000 à 12 000 francs par an, les autres ne rapportent pas plus de 1 000 à 2 000 francs. Mais il existe alors beaucoup de laboratoires privés qui ne pourraient subsister par leurs seules forces ; ils appartiennent à des pharmaciens, des professeurs, des instituts spéciaux, des ingénieurs civils, des chimistes occupant une situation officielle qui y trouvent dans leurs analyses, leurs recherches de toutes sortes, effectuées pour le public, un appoint de quelques centaines de francs par an, rarement de quelques milliers. Beaucoup de ces chimistes sont, en même temps, experts près les tribunaux civils ou de commerce.

L'analyse officielle des denrées alimentaires et des produits agraires est effectuée dans deux sortes de laboratoires. Les laboratoires officiels, appartenant à l'état, entretenus par l'état, dont le personnel reçoit un traitement fixé suivant une échelle déterminée, servent surtout aux besoins de l'agriculture. Les laboratoires concessionnés, appartenant à des particuliers, qui payent eux-mêmes, comme ils l'entendent leur personnel sont de deux sortes, ceux qui s'occupent des produits de l'agriculture et ceux qui s'occupent des denrées alimentaires et produits pharmaceutiques.

Les premiers sont au nombre de sept, ce sont les laboratoires municipaux d'analyse de Gembloux, Gand, Liège, Hasselt, Anvers, Mons et Louvain. Les directeurs en sont MM. Masson, Nyssens, de Molinari, Mercier, Crispo, Warsage et Graftian. Ces laboratoires vastes et bien installés sont pourvus d'une bonne bibliothèque spéciale. Ils sont ouverts au public auxquels ils fournissent pour un prix fixé des analyses du sol, d'engrais, de fourrages de produits alimentaires, de produits de la terre et de graines. Ils fournissent gratuitement aux acheteurs de marchandises soumises au contrôle officiel une analyse de ces marchandises quand leur valeur atteint 50 francs. Comme les laboratoires concessionnés, ils font les analyses d'échantillons prélevés par le service de surveillance du commerce de denrées alimentaires. Les analyses doivent être livrées dans le délai de 8 jours après la prise d'échantillon s'il s'agit de denrées alimentaires, de 15 jours dans le cas de produits de la terre.

Pour montrer l'activité de ces laboratoires, nous donnerons quelques chiffres. Les sept laboratoires effectuent, au total, 30 000 analyses par an, dont 7 000 gratuites, en outre les directeurs donnent par an plus de 1 000 consultations orales ou écrites. 55 % des analyses portent sur les engrais, 25 % sur les betteraves à sucre, 3 % sur les fourrages et 7 % sur les denrées alimentaires. L'entretien des laboratoires revient à 180 000 francs par an environ et leur rapport est de plus de 100 000 francs. Le déficit est couvert dans une faible mesure par les provinces et surtout par l'état. Ce fait provient de ce que le tarif des analyses est très bas, et cela constitue une assez désagréable concurrence pour les chimistes particuliers.

Le personnel de chaque laboratoire comporte un directeur, un ou deux chefs de division nommés par le roi, deux fonctionnaires, quelques assistants, un comptable et un garçon. Les directeurs et chefs de division sont, en général, recrutés parmi les assistants et très rarement appelés du dehors.

Les assistants sont nommés sur la base d'un examen spécial. Ils doivent avoir un diplome universitaire ou un diplôme d'ingénieur. Les ingénieurs agricoles sont préférés, la plupart sortent de l'école de Gembloux. Bien que chacun de ces laboratoires soit un établissement indépendant, ayant son budget spécial et soit soumis à la surveillance d'une commission locale nommée par le ministre, l'unité de l'organisation et de son activité est assurée par une commission supérieure de surveillance qui visite les laboratoires, fixe leur budget, fait au ministre les propositions pour les nominations et réunit pour simplifier et compléter les méthodes d'analyse, les directeurs aussi souvent qu'elle le juge convenable.

A cette commission appartenait notamment feu Petermann, directeur de la station agronomique belge, on y compte encore Proost, inspecteur général de l'agriculture ; Devaux, inspecteur général de l'hygiène publique et des services hygiéniques ; André, inspecteur de la fabrication et du commerce des denrées alimentaires, etc.

Les directeurs doivent consigner sur un livre spécial les résultats de toutes les analyses avec l'indication de la méthode suivie. D'après des renseignements personnels, les conditions générales se sont un peu modifiées. On a laissé passer le renouvellement des mandats des membres des commissions, nommé des chimistes sans examen, bref le pouvoir en prend un peu à son aise. Les directeurs reçoivent 3 500 à 4 800 francs, ils ont un logement ou une indemnité compensatrice ; les chefs de division touchent 3 000-3 500 francs. Après 6 ans de service au traitement le plus élevé, ils peuvent être augmentés de 1/10. Les assistants reçoivent 1 500 à 2 500 francs.

Nous dirons maintenant quelques mots des laboratoires concessionnés.

Les laboratoires provinciaux, municipaux ou privés peuvent être autorisés par le gouvernement à effectuer, concurremment avec les laboratoires dont nous venons de parler, les analyses du ressort de ces laboratoires. Pour obtenir une concession, le directeur du laboratoire doit : 1° ne dépendre en aucune façon de personnes prenant part à la fabrication ou au commerce d'engrais, de fourrages ou de grains, ni de personnes intéressées à ces fabrications ou commerce ; 2° avoir une pratique de plusieurs années dans les analyses de chimie agricole et posséder des diplômes sanctionnant cette pratique ; 3° leurs laboratoires doivent être installés suivant des dispositions indiquées dans une circulaire ministérielle ; 4° les analyses doivent être livrées dans les mêmes délais que par les laboratoires officiels et à un prix ne s'écartant pas de plus de 1/3 du tarif officiel. La concession peut être retirée à n'importe quelle époque. Ces laboratoires sont sous la surveillance de l'inspecteur général de l'agriculture et d'un délégué de la commission supérieure de surveillance des laboratoires de l'état. La concession est personnelle et cesse lorsque le laboratoire change de propriétaire. Les directeurs doivent inscrire jour par jour sur un

livre spécial le résultat des analyses et la méthode suivie. Ils sont de temps à autre convoqués avec les directeurs des laboratoires de l'état pour conférer du perfectionnement et de la simplification des méthodes analytiques. Les propriétaires actuels de ce genre de laboratoires concessionnés sont MM. Meurice et Hannise à Bruxelles, Broquet à Nivelles, van Melckebeke et De Pugdt à Anvers, Naerhrysen à Turnhout, de Walke à Bruges, Castille directeur du laboratoire communal à Saint-Nicolas, Thyes à Baesrode, Mirlaud et Sébille, directeur du laboratoire du Collège d'Enghein à Mons, Delaite et Ledent à Liège, Mercier à Virton, Jacqmart à Carlsbourg, Duvivier à Glous et Ramelot à Namur.

Les laboratoires concessionnés pour l'analyse des denrées alimentaires et des produits pharmaceutiques doivent remplir les mêmes conditions que les précédents. La concession peut être obtenue soit d'une façon générale, soit pour une catégorie de produits. Les laboratoires concessionnés pour l'analyse des denrées alimentaires sont soumis à la surveillance d'un délégué du gouvernement ayant une fonction dans le département commercial. Les laboratoires concessionnés pour l'analyse des produits pharmaceutiques sont soumis à la surveillance d'un délégué de la Commission médicale provinciale.

Les analyses des échantillons de denrées prélevés par les inspecteurs ou les délégués pendant leurs tournées sont effectuées, au choix des inspecteurs, dans les laboratoires de l'Etat ou dans les laboratoires concessionnés. Le paiement de ces analyses s'effectue suivant les règles que voici : 1° Suivant le tarif ordinaire s'il n'y a pas poursuite devant les tribunaux ; 2° suivant le tarif ordinaire, légèrement majoré, pour honoraires, si les tribunaux interviennent. Les laboratoires concessionnés effectuent aussi toutes analyses pour le public.

Dans les procès entre particuliers ou avec le gouvernement, on attribue, en général, la même valeur à toutes les analyses, qu'elles proviennent des laboratoires de l'Etat, des laboratoires concessionnés ou de chimistes non concessionnés s'ils possèdent un diplôme universitaire prouvant leur compétence.

Voici les noms des directeurs concessionnés de laboratoires pour l'analyse de denrées alimentaires et produits pharmaceutiques : MM. Nelissen et Van Laer, à Gand, Soxhlet, à Hal, De Cocq, Spinette, Wauters, Mainsbreck et Vuylsteke à Bruxelles, Mœus, à Malines, et Delhalle, à Saint-Frond.

D'une façon générale, les laboratoires concessionnés rapportent à leur directeur entre 1000 et 2000 francs par an. Dans les répartitions d'analyses les inspecteurs favorisent de telle sorte les laboratoires de l'état que divers laboratoires concessionnés se sont fermés au cours de ces denières années.

La liste des chimistes-arbitres pour le sucre est établie chaque année, moitié par le Conseil supérieur de l'agriculture, moitié par la Société générale des fabricants de sucre.

Enfin, il existe quelques places de chimistes dans l'Administration : les directeurs du conditionnement (analyse des laines) à Verviers et Hodimont, près Verviers, qui reçoivent 5000 à 6000 francs, et le logement, le chimiste du ministère des finances dont le traitement dépasse 6000 fr. ; le directeur de la monnaie (10000 fr.) et les essayeurs (3 à 6000 fr.).

Enfin quelques universitaires, chimistes scientifiques ou professeurs, dont nous ne pouvons citer les noms, sont conseillers du gouvernement ou des grandes municipalités et experts près les tribunaux. Ils arrivent à des positions de 20000, 30000 francs et plus, mais pas comme chimistes au sens strict. A part une dizaine d'exception, un laboratoire chimique ne peut donc, en Belgique, nourrir son propriétaire. Les chimistes belges ne peuvent donc trouver d'autre situation que l'industrie, les emplois publics et quelques places de professeurs.

Dosage du saccharose, du lactose, etc., dans le lait.

Par **MM. F.-W. Richardson** et **A. Jaffé.**

(*Journal of the Society of Chemical industry*, XXIII, p. 309.)

Les solutions de lactose ou sucre de lait se comportent d'une manière tout à fait particulière au point de vue de l'examen polarimétrique.

Fraîchement dissous dans l'eau, à 20° C., le lactose dévie l'angle de rotation de + 88° ; dans l'espace de 24 heures, la rotation diminue peu à peu, pour atteindre finalement sa valeur normale de + 52,33°. Les modifications A, B et γ donnent respectivement + 88°, + 25,3° et + 36,2°. La modification tout à fait anormale „γ" peut être produite en évaporant rapidement une solution à 20-30 % de la modification ordinaire „A", et desséchant le résidu jusqu'à expulsion complète de l'eau de cristallisation. Il est tout à fait nécessaire, pour le chimiste analyste, de se familiariser avec ces propriétés plurirotatives du lactose. C'est à la forme ordinaire „B", la plus stable, qu'on a affaire le plus souvent. Elle prend naissance par ébullition des solutions de sucres de lait ou bien en abandonnant ces solutions au repos, pendant 24 heures, et à la température ordinaire.

Les différents savants qui se sont occupés de l'étude des propriétés optiques du lactose ont donné des chiffres différents pour son pouvoir rotatoire. Hoppe-Seyler indique + 51°,48, et Poggiale admet + 54°,20. La moyenne des neuf observations principales est de + 52,65°. Il nous semble que c'est Schmoeger qui donne le chiffre, soit 52,52°, pour l'hydrate (lactose) $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Car, nous-mêmes nous avons trouvé, en moyenne, 52,5° pour le lactose cristallisé le plus pur que nous ayons pu nous procurer.

Ce qu'il y a de remarquable pour le lactose, c'est que son pouvoir rotatoire ne se modifie que très légèrement, quand on dilue les solutions concentrées. Or, on sait que la concentration des solutions joue un grand rôle dans l'examen polarimétrique des hydrates de carbone et de presque tous les corps qui exercent une action sur la lumière polarisée.

Comme Schmoeger, nous avons trouvé que le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ du lactose à 20° C. est de 52°,5,

pour les solutions oscillant entre 2,5 et 12,5 %. Mais comme nous opérons à 86° C. avec la méthode que nous allons décrire plus loin, nous avons déterminé la valeur $[\alpha]_D$ du lactose à cette température et nous avons trouvé 49°,0, résultat qui concorde avec la formule de température de Landolt [1].

$$A_T = A_{20} X \frac{1020 - T}{1000}.$$

Cette formule, en effet, donne 49,04°.

En ce qui concerne les méthodes cupro-alcalines, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes.

1. Malgré ses imperfections, la solution de Fehling donne des résultats meilleurs que toute autre solution métallique.

2. Les solutions cuivriques d'Ost donnent des résultats très peu satisfaisants.

3. Pour la préparation de la liqueur de Fehling, le sel de Seignette peut être avantageusement remplacé par la glycérine.

4. Le mode opératoire préconisé par Wein, c'est-à-dire ébullition de peu de durée dans des capsules en porcelaine donne de meilleurs résultats que le procédé de Brown, Morris et Millar, soit chauffage dans des gobelets recouverts, pendant 12 minutes au bain-marie.

5. Le procédé consistant à recueillir l'oxyde cuivreux sur l'amiante et à le réduire par l'hydrogène dans des tubes n'est pas à l'abri de tout reproche. Quoi qu'il en soit, ce procédé ne donne pas de meilleurs résultats que notre méthode modifiée. Nous jetons l'oxyde cuivreux sur un filtre double en papier de Suède, et, après l'avoir bien lavé et traité ensuite par 25 centimètres cubes de solution à 1/10 % d'acide tartrique, nous l'incinérons directement et le pesons à l'état d'oxyde cuivrique.

6. La solution de Pavy-Fehling est trop faible : 1 centimètre cube, en effet, correspond seulement à 1 demi-milligramme de dextrose ; elle donne des résultats erronés avec le lactose et les solutions de sucre interverti, quoiqu'en disent Stokes et Bodmer [2]. En outre, avec la solution de Pavy-Fehling, la réaction finale est le plus souvent très peu nette.

7. La solution de Fehling, appliquée au dosage volumétrique, donne des résultats très incertains.

8. Appliquée au dosage gravimétrique, elle ne donne jamais des résultats théoriquement exacts ; les données qu'elle fournit ne sont qu'approximatives.

Il est aisé d'expliquer les causes de ces perturbations, et nous pouvons les résumer brièvement de la manière suivante.

a) Equilibre instable de solutions organiques dans une solution alcaline de cuivre.

b) Action énergique d'alcalis caustiques, surtout à l'ébullition, sur les hydrates de carbone, ce qui a pour effet la formation d'acides saccharique et mucique, et d'autres produits d'oxydation.

c) Obligation d'avoir recours à des solutions sucrées de force connue. Les tables de Wein et celles d'autres auteurs montrent clairement l'action de la concentration sur le pouvoir réducteur.

d) Action désavantageuse de substances organiques non réductrices, le saccharose, par exemple, sur le pouvoir réducteur d'un sucre.

e) Influence de la température. Temps nécessaire pour porter à 100° C. et pour maintenir le mélange en ébullition.

f) Grandes différences résultant de l'emploi de quantités variables de cuivre.

Nos essais ont été faits avec du dextrose et du lactose les plus purs que nous ait pu fournir la maison Merck. Ces hydrates de carbone renfermaient respectivement 92 et 98,5 % de matière active.

Rapport entre CuO précipité et CuO ajouté sous forme de liqueur de Fehling	Dextrose en présence %	Dextrose trouvé %
1 : 5,15	92,0	104,00
1 : 2,93	92,0	92,10
1 : 1,56	92,0	89,10
	Lactose en présence %	Lactose trouvé %
1 : 6,00	98,0	104,24
1 : 3,34	98,5	94,70
1 : 1,75	98,5	92,30

Lorsqu'il s'agit d'un mélange de lactose et de saccharose, il est indiqué d'évaluer la quantité de cuivre réduit avant et après inversion qu'on opère en faisant bouillir, pendant 10 minutes, avec une solution d'acide citrique à 2 %.

Malheureusement un mélange de lactose et de sucre interverti ne réagit pas dans sa totalité sur une solution alcaline de cuivre. Certes, on pourrait calculer les corrections à faire et dresser des tables de correction, mais cela seul prouve déjà les points faibles des méthodes cupro-alcalines.

Il est parfois nécessaire de doser le glucose dans le lait condensé, d'où la nécessité de doser le dextrose en présence de lactose. Nous avons fait des mélanges de ces sucres et nous avons comparé les résultats obtenus avec ces mélanges à ceux qu'ont donné, dans les mêmes conditions, des solutions de lactose et des solutions de dextrose de même force. Nous avons opéré sur des volumes égaux et nous avons employé les mêmes quantités de réactif de Fehling.

Nos résultats prouvent que les mélanges ne fournissent pas les mêmes quantités d'oxyde de cuivre que celles que devraient donner les deux hydrates de carbone en présence pris ensemble. Les diffé-

(1) *Das optische Drehungsvermögen*, **1898**, p. 533.
(2) *Analyst*, **1885**, p. 82 et suiv.

rences sont petites en apparence, mais, en réalité, elles sont assez considérables pour vicier très sensiblement l'exactitude de l'analyse.

Une addition de saccharose avait pour effet d'augmenter tellement le poids de l'oxyde de cuivre que les résultats n'avaient aucune valeur.

Nous ne pouvons nous empêcher de nous élever contre les procédés arbitraires dont on use pour fixer les pouvoirs réducteurs des sucres. En nous référant aux principaux ouvrages de chimie pure ou analytique, nous voyons que 1,706 gr. de lactose fournit 1 gramme d'oxyde de cuivre, et que la même quantité de ce dernier est produite par 2,20 gr. de dextrose.

Les tables de Wein nous montrent que le lactose peut osciller entre 1,632 et 1,746 et le dextrose entre 2,06 et 2,46.

Il est évident qu'il est absurde de se baser sur ces facteurs pour calculer la composition d'un mélange composé de sucres réducteurs.

N'ayant donc pu trouver une méthode chimique exacte, nous nous sommes adressé à la méthode polarimétrique. Nous avons adapté à notre appareil de Schmidt et Haensch un dispositif permettant de chauffer et de refroidir le tube de 200 millimètres, de sorte que nous avons été en mesure d'étudier à l'aise le pouvoir réducteur des hydrates de carbone à toute température entre 0 et 100°.

Lorsqu'on chauffe à 70° C. des solutions de saccharose en présence de 10 °/₀ en volume d'acide chlorhydrique concentré, l'inversion est complète au bout de 7 minutes.

Nous avons eu souvent l'occasion de confirmer cette méthode de Herzfeld :

$$\underset{\text{Saccharose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Dextrose}}{C^6H^{12}O^6}$$

De cette manière, 1 partie de saccharose donne naissance à 1,0528 gr. d'un mélange composé de parties égales de lévulose et de dextrose, et ayant un pouvoir rotatoire de — 20,2, dans des conditions déterminées de température et de dilution. En élevant la température de 20° à 86°, la déviation du plan de polarisation, par les solutions inverties, devient nulle. Pour chaque élévation d'un degré centigrade, le lévulose perd environ sept dixièmes de degré polarimétrique, et à 86°, sa déviation à gauche se confond avec la déviation à droite du dextrose.

Pour faire l'analyse d'une solution contenant du saccharose et du sucre inverti, nous avons imaginé une méthode polarimétrique double, basée sur les considérations suivantes.

Détermination du pouvoir réducteur de la solution primitive, à 20° et à 86°, et détermination du pouvoir réducteur de la solution invertie à 20°. Nous avons constaté qu'à 86°, le $[\alpha]_D$ du saccharose est de 63,05, pendant qu'il est de 66,5 à 20°. Dès lors, toute augmentation du pouvoir réducteur de la solution primitive à 86°, divisée par 0,6305, donne directement la quantité de saccharose en présence. Nous avons trouvé que dans les solutions à 10 °/₀, le pouvoir rotatoire du sucre inverti, à 20°, est de — 20.

1 gramme de saccharose pur fournit 1,053 gr. de sucre inverti, soit un pouvoir rotatoire de — 0,20 × 1,053 = 0,2106. Cette quantité de 1 gramme de saccharose a disparu et le pouvoir rotatoire a augmenté de 0,665. Dès lors, chaque gramme de saccharose réduit, par le fait de l'inversion, le pouvoir rotatoire de — 0,2106 + — 0,665 = 0,8756.

Chaque degré d'augmentation doit être divisé par 0,8756 et donne alors la quantité de saccharose en unités pour cent. Connaissant ce facteur, d'une part, et le pouvoir rotatoire de la solution primitive, d'autre part, il est facile de calculer la quantité de saccharose et de sucre inverti.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par la méthode en question.

	En présence	Trouvé
Saccharose	3,41	3,27
	3,96	3,81
	4,92	4,96
Sucre inverti	12,69	12,32
	12,60	12,60
	3,32	3,19

A 86°, le procédé donne des résultats meilleurs encore, mais déjà les résultats indiqués sont suffisamment précis, au point de vue d'analyses commerciales ou industrielles.

Ces résultats satisfaisants obtenus avec des mélanges de saccharose et de sucre inverti, à 86°, nous ont engagés à appliquer notre procédé aux solutions contenant du saccharose et du lactose.

Voici un exemple pour montrer la manière de calculer.

25 centimètres cubes + 0,5 c. c. d'acide chlorhydrique fort, chauffés à 86°, donnent 20,0° dans le tube de 200 millimètres

$$\frac{25{,}5}{25} \times 20 = 20^{\circ}{,}4$$

pour la solution primitive, soit 10,2 dans le tube de 100 millimètres. 10,2° × 0,3466 = 3,537 [α]. — 3,537 [α] + 0,49 (facteur pour le lactose à 86°, comme il a été dit plus haut) = 7,22 °/₀ de lactose.

Examen de la solution primitive, à 20°, dans le tube de 200 millimètres = 62,5 = 31,25 dans le tube de 100 millimètres = 10,83 [α].

[α] De la solution primitive à 20°	10,84
[α] Du lactose trouvé, 7,22 × 0,525 à 20°	3,79
[α] Du saccharose dans la solution primitive à 20°	7,05

$$7{,}05^{\circ} + 0{,}665 = 10{,}6\ ^{0}/_{0}$$

	En présence	Trouvé	Erreur
Saccharose	10,58	10,60	+ 0,02
Lactose	7,10	7,22	+ 0,12
	17,68	17,82	+ 0,14

Ces résultats ne laissent guère à désirer.

Il s'agit alors d'appliquer ce procédé au lait ordinaire et au lait condensé. L'albumine du lait, dissoute dans les différents solvants, a un pouvoir rotatoire gauche de — 76 à — 91. Il est donc indispensable d'éliminer cette albumine, avant de déterminer le pouvoir rotatoire du sérum. Wiley a constaté, et nous avons confirmé ce fait non sans quelque surprise, qu'un excès d'une solution de nitrate acide de mercure n'exerce pas la moindre influence sur le pouvoir rotatoire des sucres.

Wiley a recours à un procédé très ingénieux, pour tenir compte du volume occupé par le précipité mercurique. Si le même poids de lait est, après traitement au nitrate mercurique, respectivement porté à 100 et à 200 centimètres cubes, le pouvoir rotatoire des liquides filtrés permet de calculer le volume occupé par le précipité mercurique :

$$(200 - X) : (100 - X) = a : b.$$

Dans cette proportion, X = volume du précipité, a = pouvoir rotatoire du liquide porté à 100 centimètres cubes, b = pouvoir rotatoire du liquide dilué à 200 centimètres cubes. Le pouvoir rotatoire corrigé sera, d'après Wiley : $\frac{ab}{a - b}$.

H. D. Richemond et L. K. Boseley ont fortement critiqué la formule de Wiley, et il est certain que de nombreux résultats de nos essais mettent en doute l'exactitude de la formule $\frac{ab}{a - b}$.

P. Vieth est d'avis que les matières protéiques du lait oscillent ordinairement entre 3,5 et 4 °/₀, et il admet, dès lors, que le précipité occupe sensiblement un volume de 3 centimètres cubes.

Richmond et Roseley ont adopté cette manière de voir. Ils déterminent tout d'abord la teneur en graisse et trouvent que chaque unité °/₀ de graisse correspond à un précipité occupant un volume de 1,11 c. c., volume auquel il faut encore ajouter 3 centimètres cubes pour les matières protéiques. Dès lors, il faut ajouter à chaque portion de 100 centimètres cubes, 3 centimètres cubes de solution de nitrate de mercure et 4,5 c. c d'eau.

Le pouvoir rotatoire du liquide filtré représente alors celui du lait même.

Nous avons constaté qu'une solution de nitrate acide de mercure intervertit complètement le saccharose à la température de 86°. Il est, dès lors, simplement nécessaire d'introduire une portion du liquide filtré dans le tube de 200 millimètres et de faire la lecture à 20° et à 86°, pour pouvoir évaluer la teneur en lactose et en saccharose. Si on ajoute à une solution de saccharose de l'acide citrique à 2 °/₀ et qu'on fasse bouillir pendant 10 minutes (on chauffe au bain-marie bouillant pendant 30 minutes), l'inversion est complète. Dans les mêmes conditions, le lactose reste inaltéré. Or, notre méthode est plus simple, car il suffit de déterminer le pouvoir rotatoire à 20° et à 86°.

A l'heure actuelle, on emploie de grandes quantités de glucose, et comme ce produit est à bas prix, il est infiniment probable qu'on l'ajoute aussi au lait condensé. Nous avons donc affaire à un mélange de trois sucres (lactose, saccharose et glucose) et vraisemblablement aussi à une certaine quantité de dextrine. Nous disons vraisemblablement, parce que nous avons eu l'occasion d'examiner des glucoses entièrement exempts de dextrine. Malheureusement, le procédé à l'osazone ne rend que peu de service, car, bien que la lactosazone soit beaucoup plus soluble que la glucosazone, la différence n'est cependant pas assez grande pour permettre une séparation quantitative.

Nous avons déjà montré que pour les mélanges de glucose, de lactose et de saccharose, les méthodes au cuivre n'ont aucune valeur. Le procédé que nous avons imaginé est basé sur les modifications qu'éprouvent les trois sucres en question, lorsque leurs solutions sont chauffées avec 10 °/₀ en volume d'acide chlorhydrique. Après 3 heures de chauffe à 100°, le glucose subit une légère décomposition, due à la formation de mannose et d'autres substances. Le pouvoir rotatoire des solutions de lactose augmente, vu le dédoublement de sa molécule en galactose et dextrose. Avec [α] de 80,21 pour le galactose et 52,9 pour le dextrose, nous avons une rotation moyenne de 66,55 pour un mélange de ces deux sucres.

Comme 1 gramme de lactose donne naissance, par hydrolyse, à 1,0528 gr. de ces hydrates de carbone, on aura [α] 1,0528 × 66,55 = 70,0. Nous n'avons trouvé que 64,0, car il est probable qu'ici aussi il se produit des modifications, comme dans le cas du glusose.

Chauffées avec 10 °/₀ d'acide chlorhydrique, les solutions de saccharose donnent d'abord naissance à du sucre inverti, dont la portion lévogyre (lévulose) commence bientôt à se carboniser. Par une ébullition suffisamment prolongée, tout le lévulose disparaît, et il ne reste que du glucose.

Ces changements se manifestent déjà après 3 heures.

Nous sommes occupés à rechercher des constantes permettant de calculer la composition des solutions contenant du glucose, du lactose et du saccharose.

VARIA

Présence des acides minéraux dans le papier et leur action sur les substances fibreuses.

Par **M. O. Winkler.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XVI, p. 25.)

Autrefois les prescriptions allemandes pour les fournitures de papier destinées aux bureaux officiels (avis du ministère prussien du commerce de juillet, 1896) établissaient, comme un des points principaux, le fait que le papier devait être exempt d'acide minéral libre.

Nous ne savons pourquoi l'on a supprimé cette condition dans les prescriptions revisées du 17 novembre 1891. Peut-être est-ce sur l'avis émis, en 1888, par C. Wurster (*Papier-Zeitung*, **1888**, n° 15), que les acides ne pouvaient subsister dans le papier, car ils transforment la cellulose en hydrocellulose, comme Aimé Girard l'a montré déjà en 1881 (*Traité de Hofmann*, I, 179-183).

Le fait que les acides, ajoutés en certaine concentration aux fibres végétales, rendent le papier parcheminé et cassant, ce qui prouve la transformation en hydrocellulose ; ce fait a conduit à la conception fausse que l'acide était employé lors de cette transformation et qu'il disparaissait.

Or, les deux acides minéraux, sulfurique et chlorhydrique, dont on peut avoir à tenir compte, ne disparaissent point, au moins au début, du papier. L'acide sulfurique y subsiste pendant des années, continuellement régénéré par l'humidité de l'air et provoque lentement la destruction du papier.

Dans notre livre paru récemment, *Papier-Untersuchung*, nous avons démontré comment l'on peut expérimentalement se convaincre de la stabilité des acides libres dans le papier. Certains papiers acides ont donné des résultats très mauvais dans divers procédés d'impression, notamment en couleur. Nous avons vu des tons très fins de soies teintes modifiés du fait du papier de l'emballage ; des objets d'acier rouillés, des marchandises d'or ou d'argent fortement corrodées ou oxydées du même chef. Le même fait se produit pour certaines cartes de félicitations dont les dorures brunissent à cause de l'acide du papier.

Nous avons aussi montré combien il est facile que d'assez fortes quantités d'acide libre pénètrent dans la pâte du papier en cours de fabrication et combien il est, dès lors, difficile de les éliminer. Nous ne voulons ici qu'indiquer comment nous parvenons à déceler sans erreur l'acide libre dans le papier, et quels sont les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'action d'acides ajoutés à dessein à diverses sortes de papier.

La recherche qualitative de l'acide libre dans le papier n'est pas aussi difficile que M. le prof. Rossel (Berne) l'indique dans son livre. Le rouge congo ne vire que sous l'action des acides minéraux libres, et non sous celle de l'alun à réaction acide ou du sulfate d'alumine. La détermination quantitative de l'acide par titrage est moins simple. Le rouge congo ne peut être employé, au moins en présence d'alun (car le virage du bleu au rouge n'est pas assez net, probablement à cause de la séparation d'une laque d'alumine). L'extrait bleu de bois, préconisé par Rasenack dans le *Dictionnaire des falsifications* de Dammer, ne peut non plus être utilisé à cause du fer que renferme le papier. Par contre, on peut se servir du violet méthyle ou du méthylorange suffisamment diluée.

Après avoir établi qu'en employant ces indicateurs on pouvait déterminer, dans le papier même, de très faibles quantités d'acide libre en présence d'alun, nous avons effectué quelques mesures quantitatives.

Nous avons employé divers papiers qu'on plongeait dans de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique aux dilutions suivantes : 1 : 100, 1 : 300, 1 : 800, 1 : 1 000, 1 : 5 000, 1 : 10 000, 1 : 20 000, 1 : 50 000. Après les avoir bien laissé s'imbiber de liquide, on les exprimait, puis on les séchait rapidement. Ces papiers étaient ensuite placés dans une chambre sèche, dans un jardin bien aéré ou dans un caveau humide.

Au début, tous les huit jours, on essayait les papiers au point de vue de leur résistance mécanique, ensuite ces essais furent faits à de plus longs intervalles.

Les expériences durèrent 43 mois pour les trois plus fortes concentrations, et 25 mois 1/2 pour les autres concentrations.

On a employé du papier buvard, du papier à lettres 2 *a*, 4 *b* et 6, et du papier d'impression à demi collé et non collé. Seuls le buvard et une espèce de papier d'impression étaient tout à fait exempts d'acide libre, les autres en renfermaient de très faibles traces, comme la plupart des papiers encollés à la résine.

Au bout de 4 semaines, la teneur en acide libre de tous ces papiers était encore aussi forte qu'immédiatement après leur immersion dans le bain acide. A partir de cette époque on observe des variations. L'acide chlorhydrique devient toujours plus difficile à déceler et, finalement, lorsqu'on a employé de grandes dilutions, on n'en retrouve plus. Au bout de 43 mois, avec un papier imbibé avec la solution à 1 : 1 000, la solution de nitrate d'argent n'était que faiblement troublée, le rouge congo ne donnait, pour ainsi dire, pas d'indication, tandis que le titrage au méthylorange réussit parfaitement : on trouva 0,0002 $^0/_0$ d'acide chlorhydrique. Avec les concentrations initiales plus fortes, les titrages, à la fin de l'expérience, étaient plus faciles, le rouge congo était aussi plus fortement modifié. Pour les papiers imbibés avec les solutions à 1 : 100 et 1 : 300, on obtint, au bout de la période d'essais un précipité net avec le nitrate d'argent et l'on trouva 0,03 $^0/_0$ et 0,02 $^0/_0$ d'acide. Les titrages ne furent faites que pour les papiers buvards préalablement reconnus très purs. L'acide sulfurique est plus facile à reconnaître que l'acide chlorhydrique. Avec cet acide aux trois concentrations les plus élevées, le virage du rouge congo présentait à peu près la même intensité. Au bout de 43 mois, du papier imbibé d'acide sulfurique à 1 : 1 000 en renfermait encore 0,0009 $^0/_0$. Déjà, au début, avec les concentrations plus faibles, la réaction du rouge congo était très faible et ne permettait plus de détermination quantitative. Seuls les papiers bien encollés, présentant de prime abord une réaction acide, agissaient encore sur le congo.

Le tournesol était beaucoup plus sensible que le congo.

Les essais qualitatifs et quantitatifs furent tous effectués sur un extrait à l'eau chaude d'une quantité toujours la même de papier.

Après avoir prouvé que le papier conserve de l'acidité même 43 mois après qu'on l'a imprégné d'acide, nous avons étudié l'influence de cette impureté sur ses propriétés.

Les papiers employés à ces essais furent du papier normal très fortement encollé (IV degrés), et les papiers d'impression faiblement encollés (I et II degrés).

L'action des deux acides sur la résistance de l'encollage des papiers est très différente. La résistance des papiers traités à l'acide sulfurique devient très faible et diminue encore à la longue, tandis que celle des papiers traités à l'acide chlorhydrique tend à reprendre sa valeur initiale.

L'influence sur l'encollage n'est pas aussi sensible avec l'acide sulfurique à 1 : 800 ou 1 : 1 000 que pour les plus fortes concentrations ; mais elle augmente aussi, quoique moins rapidement, avec le temps. L'acide chlorhydrique à 1 : 1 000 n'agit plus ; l'action de l'acide à 1 : 800 est sensible au début, mais disparaît après quelque temps.

Il en est de même pour l'influence des deux acides sur la résistance au frottement et au plissement. Avec l'acide sulfurique à 1 : 100 et 1 : 300, la résistance décroît brusquement, tandis que l'action augmente progressivement avec le temps quand on a employé de l'acide à 1 : 800 ou 1 : 1 000.

Aux grandes dilutions l'acide chlorhydrique agit comme l'acide sulfurique ; la résistance décroît lentement, sans que cette décroissance soit aussi marquée qu'avec l'acide sulfurique.

Aux dilutions encore plus élevées (1 : 5 000 à 1 : 50 000) on ne peut plus guère constater de décroissance de la résistance. Il est vrai qu'on manque de méthode de mesure très précise, méthode inutile du reste, en raison de l'inégalité des propriétés du papier.

On peut aussi constater la diminution de solidité en mesurant les poids sous lesquels se rompent des bandes de papier d'égale largeur. Mais ce procédé ne donne pas non plus d'indication pour les dilutions supérieures à 1 : 1 000.

Nos essais nous conduisent aux résultats suivants :

1) Les acides, même en très faible quantité, sont nuisibles à la qualité du papier qui les renferme ; ils font diminuer la résistance au frottement et au plissement, ainsi que celle de l'encollage.

2) L'acide sulfurique a une action plus énergique que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique restant dans le papier agit continuellement, peut-être même jusqu'à destruction complète du papier.

3) La cellulose, sous l'action de l'acide, se transforme en hydrocellulose ; l'acide lui-même n'est pas détruit dans cette réaction, au moins pas toujours.

Ayant prouvé expérimentalement l'influence néfaste de traces d'acide dans les papiers, nous ne pouvons être d'accord avec la suppression que nous signalions au début de cet article. Certainement l'analyse dont il s'agit est difficile, car les papiers renferment aussi des sels de ces acides, mais elle est nécessaire pour les papiers destinés à devenir des documents auxquels il faut assurer une conservation indéfinie.

Les fabricants de papier considéreront aussi combien ils ont tort, au point de vue de la qualité de leurs produits, d'employer, pour faciliter le travail, des bains de blanchiment ou d'encollage acides, ou, pour raison d'économie, des charges non absolument exemptes d'acide. La quantité qu'on en retrouve dans le papier n'est pas, à la vérité, bien considérable, mais elle agit d'une façon continue et provoque la destruction prématurée du produit.

S'il s'agit d'envelopper des métaux à préserver de l'oxydation, ou de papiers qui ne doivent pas modifier les couleurs en lesquelles on les imprimera, il faut employer des matériaux peu blanchis et exempts de pâte de bois (il s'y forme facilement de l'acide), non ou faiblement encollés.

La cellulose pure, bien travaillée, remplira mieux ce but que les papiers actuels.

Procédé de préparation de la cellulose au moyen des phénols.

Par **M. F. A. Bühler.**

(*Die chemische Industrie*, XXVI, p. 138.)

Pour la préparation de la cellulose à partir de la paille, du bois, etc., on a employé jusqu'ici des dissolvants alcalins ou acides. Ces substances brutes, auxquelles on peut ajouter l'esparto et le jute, renferment environ 50 °/₀, 60 °/₀ de cellulose ; le reste est constitué par des substances gommeuses et résineuses, de la lignine et des sels minéraux qu'on désigne, dans l'industrie de la cellulose, sous le nom général de matières inconstantes.

Pour obtenir la cellulose à partir de la jute et de la paille, on se sert généralement de soude. Quand la matière première est le bois, on ne se sert que rarement de la soude ; on a dû recourir d'abord au procédé de Dahl qui emploie le sulfure de sodium en solution. Au cours du temps, ce procédé a fait place à la méthode au sulfite dans laquelle on se sert de sulfite de chaux ou de magnésium. Ce procédé a pris une extension énorme ; depuis 25 ans, 75 fabriques se sont créées en Allemagne pour l'employer ; elles produisent par an plus de 220 000 tonnes de cellulose, quantité dont la valeur dépasse 44 000 000 de marks.

Aussi l'importance des autres matières premières est-elle négligeable vis-à-vis de celle du bois. C'est donc seulement le procédé au sulfite que nous prendrons, dans la suite de ce mémoire, comme terme de comparaison.

L'emploi du sulfite est subordonné à celui de bois d'arbres à feuilles persistantes, donnant peu de cendres et renfermant peu de résine. La grosse demande en bois convenable a, peu à peu, élevé le prix du papier de bois. On s'est donc efforcé de trouver le moyen d'utiliser des bois inemployés jusqu'ici, en particulier le bois de pin. La solution de bisulfite de chaux dissout bien la lignine et les sels minéraux, mais non pas la résine. Les branches et les pommes des sapins et des pins sont très résineux. La partie compacte du bois est souvent même trop résineuse.

On a donc cherché à réduire cette teneur en résine avant le traitement au sulfite. Les dissolvants des résines sont le benzène, le pétrole, les huiles légères, le naphte, etc. Mais ces essais échouèrent.

Un procédé permettant l'utilisation de ces bois avait pourtant sa raison d'être, à condition qu'il ne fût pas susceptible d'infecter les eaux résiduelles des fabriques, eaux qu'on jette dans les fleuves, qu'il ne dégageât pas de gaz ou de vapeurs nuisibles et que la pratique en fût simple.

C'est à ces conditions que répond le procédé de préparation de la cellulose au moyen des phénols. La base en est indiquée dans le brevet allemand n° 94467 : les huiles de goudron phénoliques, les phénols purs et leurs éthers ont la propriété de dissoudre les matières incrustantes en laissant la cellulose, lorsque le mélange est porté à 150°.

En chauffant du bois avec du goudron, on obtint une masse fibreuse constituée par de la cellulose pure. On reconnut qu'il y avait là un principe intéressant pour un nouveau procédé, et on en entreprit l'étude systématique Il fallait savoir quels sont ceux des divers composés du goudron dont l'action est efficace. On reconnut aussi que, sans élévation de température, l'effet est nul.

Le benzène n'a d'action que sur les matières résineuses qui passent en solution. Les essences de pétrole et les naphtes du goudron de houille sont aussi d'efficacité nulle. La naphtaline rend le bois plus dur, plus résistant, moins élastique, mais n'a pas d'action dissolvante.

Les paraffines provoquent une décomposition du bois avec formation d'acide acétique, d'alcool méthylique et de charbon.

Les phénols, par contre, se comportent différemment. Le phénol pur C^6H^5OH, les crésols $C^6H^4CH^3OH$, les xylénols $C^6H^3(CH^3)^2OH$, les phénols polyvalents, leurs homologues et les éthers des phénols tels que le guaïacol $C^6H^4OCH^3OH$ (1,2.) dissolvent la lignine.

Dans aucun des nombreux essais de cuite effectués on n'a observé de dégagement d'acide acétique, d'alcool méthylique ou d'acétone. Le mode d'action des phénols n'est pas encore bien connu.

En employant des corps purs, on obtient une cellulose blanche. On accélère l'action dissolvante en chauffant sous pression. Suivant la nature de la matière première, l'opération est terminée en 3 à 5 heures de chauffe à 180°. En pratique, l'emploi de corps purs est impossible, on en est réduit aux mélanges de phénols et d'hydrocarbures, aux goudrons riches en phénols. Il est désirable d'avoir une teneur en phénols de 50-60 $^0/_0$, pour une teneur de 30 $^0/_0$, la durée de cuite est très longue.

Une série assez longue d'essais, effectués dans un récipient de fer, donna une cellulose absolument noire.

On observa que les divers métaux sont différemment attaqués. Le rapport des pertes de poids du cuivre, du plomb et du fer est à peu près 1 : 50 : 150. Une chaudière travaillant 6000 heures et ayant 100 mètres carrés de surface de chauffe, perdrait de son poids, par an, 40 kilogrammes si elle est en cuivre, 1930 kilogrammes si elle est en plomb et 5970 kilogrammes si elle est en fer. C'est donc le cuivre qu'on emploiera pour construire les chaudières.

Les recherches ont montré que la dissolution de la paille et du jonc est très rapide, elle s'effectue en 5 heures, celle du bon bois demande 6 à 8 heures, celle du bois dense et résineux 10 à 12 heures. Les branches donnent d'aussi bonne cellulose que le tronc, ce qui est important ; la fibre est seulement un peu plus courte.

La cellulose est, en présence des phénols, très peu sensible à l'élévation de température. Alors qu'à l'air ou dans l'eau elle se décompose rapidement à 170°-200°, on peut la chauffer longtemps sans risque en milieu phénolique. Ce n'est que pour de très longues durées (60 heures de cuite sous pression) qu'elle passe ainsi en solution.

La pression favorise l'action des phénols liquides, si l'on ne fait agir que leurs vapeurs, il est nécessaire d'avoir un excès de pression de 2 atmosphères.

Les faibles chaleurs spécifique (0,5) et de volatilisation (165-210) des phénols sont aussi en faveur du procédé.

Pour la préparation en petit de la cellulose, on emploie 1 partie de bois et 3 parties de phénol ou de goudron phénolique (le rapport bois : phénol est alors 1 : 4).

Pendant la cuisson il se produit une perte de liquide, perte qui se porte uniquement sur les hydrocarbures à point d'ébullition élevé. Ce fait parle en faveur d'une dissolution simple de la lignine.

Une fois la cuisson achevée, la cellulose obtenue est imprégnée d'huiles chargées de lignine et qu'il faut éliminer. On comprime à 25-30 atmosphères et on obtient une masse renfermant encore 25-30 $^0/_0$ de liquide. On extrait ce dernier par un dissolvant convenable, c'est-à-dire ne reprécipitant pas la lignine.

La couleur de la cellulose dépend de la façon dont on a conduit l'opération. En employant les huiles de goudron riches en phénol qu'on trouve dans le commerce et le benzène, comme liquide extracteur, la cellulose qu'on obtient est brun clair. Certains composants de l'huile (peut-être le pyrogallol) agissent comme des mordants sur la fibre. En conduisant bien l'extraction, on est arrivé à produire une cellulose jaune clair. La pression favorise l'action du liquide extracteur.

Le rendement en cellulose est très bon, il atteint 50 $^0/_0$ de bois supposé sec ;

L'huile enrichie en lignine en est séparée par distillation. Le résidu est une poix mélangée de lignine et d'hydrocarbures, qui possède une haute capacité calorifique et peut être employée comme combustible.

On ne traite par l'eau la cellulose que lorsqu'elle est pure : on évite ainsi la production d'eaux résiduelles toxiques.

Au début de la cuite, il se dégage de la vapeur d'eau, des huiles légères et de l'acide acétique si l'huile de goudron en contient. On élève ensuite la température à 205°-210°, si l'on opère en petit, à 200° si l'on opère en grand. Les appareils doivent être munis d'un réfrigérant à reflux. La cuite marche très facilement, les arrêts qui, dans le procédé au sulfite, provoquent la perte du contenu de la chaudière sont, dans notre cas, sans importance.

Il faut évidemment prévoir des jonctions étanches et une bonne ventilation car les vapeurs du phénol, bien que non nuisibles, gêneraient l'observation des appareils.

Le procédé permet actuellement de produire une cellulose propre à la fabrication de papiers colorés. Cette cellulose peut aussi être nitrée pour fabriquer les explosifs. Mais il faut encore perfectionner la méthode pour qu'on arrive à obtenir une cellulose blanc pur.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 avril. — M. Mascart fait hommage à l'Académie de deux fascicule des Annales du Bureau météorologique (1904 fascicule III et 1903 fascicule II.)

— M. Péron fait hommage à l'Académie de ses Etudes paléontologiques sur les terrains du département de l'Yonne. Les Pélécypodes rauraciens et séquaniens.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance l'ouvrage suivant : « Catalogue de la collection de Géologie expérimentale du Muséum d'Histoire naturelle » par M. Stanislas Meunier.

— Sur la photographie du spectre solaire infra-rouge. Note de M. Millochau.

— Sur la surface engendrée par une hélice circulaire. Note de M. Eugène Barré.

— Sur un problème d'analyse intimement lié avec le problème de refroidissement d'une barre hétérogène. Note de M. W. Stekloff.

— Sur l'altitude du Grand Pic de la Meije. Note de M. Paul Helbronner.

— Action du champ magnétique sur l'air ionisé en mouvement. Note de M. A. Blanc.

— Sur les oscillations d'ordre supérieur (harmoniques) dans l'étincelle électrique. Note de M. G. A. Hemsalech.

Il résulte de cette note que le phénomène de l'étincelle électrique est beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait supposé jusqu'à présent.

— Sur la constitution de l'atome et la loi de Coulomb. Note de M. H. Pellat.

Un atome plat ne peut pas être stable ; la forme stable de l'atome est voisine de la forme sphérique. La loi de Coulomb doit cesser d'être exacte aux très petites distances de l'ordre des distances intra-atomiques ; la force attractive doit augmenter moins rapidement que l'inverse du carré de la distance ou la force répulsive plus rapidement.

— Quelques observations à propos de la note de M. H. Pellat sur la constitution de l'atome. Note de M. Th. Thommasina.

— Appareil pour la mesure de l'écoulement des liquides. Note de M. Krebs.

— Remarque au sujet du présent appareil. Note de M. d'Arsonval.

— Sur la lumière positive. Note de M. P. Villard.

— Sur les alliages nickel-étain. Note de M. Léon Guillet.

L'étain et le nickel sont susceptibles de former quatre solutions solides et une combinaison.

Une solution magnétique α renfermant de 0 à 5 % d'étain ;

Une solution α à même teneur en étain mais non magnétique ;

Une solution β qui contient de 38 à 41 % d'étain ;

Une solution γ qui contient de 55 à 60 % d'étain ; enfin la combinaison NiSn, qui se présente en beaux cristaux, visibles à l'œil nu.

La constitution des autres alliages refroidis lentement est la suivante : les alliages contenant 5 à 38 % d'étain sont formés de la solution α ou de la solution β entourée d'eutectique α-β ;

Ceux contenant 41 à 55 % d'étain, de la solution β et de la solution γ ; ceux renfermant 60 à 67 % d'étain et de la solution γ et de la combinaison NiSn ;

Enfin, ceux renfermant 65 % d'étain, du composé NiSn ou d'étain entouré de l'eutectique γ-Sn.

Les alliages renfermant moins de 38 % d'étain sont seuls magnétiques à la température ordinaire ; ils renferment tous la solution α, soit à l'état libre, soit dans l'eutectique. Cette solution est le seul constituant magnétique des alliages nickel-étain. Tous les alliages ont des points de transformations correspondant au passage de l'état magnétique à l'état non magnétique. Il existe donc bien deux solutions α et α' l'une magnétique, l'autre non magnétique. En dehors de ces alliages renfermant moins de 48 % d'étain, il n'en existe pas qui présentent des points de transformation. Au point de vue industriel, on peut ajouter que seuls les alliages des deux points extrêmes sont intéressants, ceux formés de la solution α et ceux formés de l'étain et de l'eutectique Sn-γ. Ils sont ductiles et peuvent subir les mêmes traitements mécaniques que le nickel ou l'étain. La dûreté des métaux initiaux est augmentée.

Tous les autres alliages sauf peut-être ceux qui contiennent plus de 90 % d'étain, qui renferment peu de solution γ, sont extrêmement durs ou fragiles ; le maximum de la fragilité est atteint lorsqu'on est en solution γ.

— Sur quelques propriétés des protoxydes alcalins. Note de M. E. Rengade.

— Contribution à l'étude des oxybenzoates. Note de M. Œchsner de Coninck.

L'acide paraoxybenzoate peut être transformé en acide salicylique ? Pour cela le paraoxybenzoate de baryum a été chauffé à différentes températures allant de 235 à 285° C et pendant des temps variables de 2 à 32 heures. Le résultat a été négatif. Toutefois à la température de 285° il restait une masse brune à odeur de phénol, et se dissolvant partiellement en eau claire dans l'eau fraîche en rouge hyacinthe dans l'eau chaude et en rouge clair dans l'ammoniaque et dans la potasse, en jaune foncé dans les acides chlorhydrique et acétique. Mais on n'a trouvé ni phénoquinone ni oxyde de diphénylène. Les autres produisent une effervescence due au dégagement de gaz carbonique provenant du carbonate de baryum formé.

— Dérivés iodés des éthers méthyliques de la pyrocatéchine. Note MM. E. Tassilly et J. Leroide.

On obtient un gaïacol paraiodé en iodant l'acétylgaïacol par l'iode en présence de l'iode en présence de l'oxyde de mercure. Ce corps s'obtient en paillettes incolores au moyen de l'alcool à 75°. Il fond à 87-88° C.

— Galets et sables du Pas-de-Calais. Note de M. René Bréon.

— Sur la coloration artificielle des minéraux. Note de M. Paul Gaubert.

La coloration artificielle des fibres de chrysotile et des autres minéraux cristallisés pouvant absorber des couleurs d'aniline est un phénomène purement physique. Les cristaux de certaines substances laissent pénétrer dans leur réseau et d'une manière inégale, suivant les différentes directions, les molécules de substances en dissolution.

— Sur la tschernitchéwite, une nouvelle amphibole. Note de MM. L. Duparc et Pearce.

— Sur la présence de l'Ustilago Maidis (D. C.) Corda sur les racines adventives du Zéa May et de sa variété quadricolor, et sur les biomorphoses qu'elles présentent. Note de M. Chifflot.

— Observation sur la graisse surrénale. Note de M. V. Babès.

— L'Epuration des eaux d'égout par les filtres de tourbe. Note de M. Henri Pottevin.

L'épuration se fait parfaitement (la totalité de l'azote ammoniacal et organique se trouvant complétement éliminée) avec des eaux contenant jusqu'à 200 milligrammes d'azote par litre, concentration qui ne doit pas être dépassée dans les égouts séparatifs.

— Contribution à l'étude de la nourriture de la sardine. Note de M. Casimir Cépède.

— Caractères de la circulation atmosphérique intertropicale. Note de MM. Teisserenc de Bort et L. Rotch.

Séance du 15 avril. — Sur la tuberculose primitive du poumon et des ganglions bronchiques et médiastinaux communiquée aux jeunes Bovidés par l'ingestion de vivres tuberculeux d'origine bovine. Note de M. A Chauveau.

— Sur l'application à la pyridine à la méthode d'hydrogénation directe par le nickel. Note de MM. P. Sabatier et A. Mailhe.

L'hydrogénation directe de la pyridine sur le nickel ne fournit pas de pipéridine, mais, tout paraît indiquer qu'il y a rupture des noyaux et formation d'amylamine.

— Contribution à la pathogénie de l'anthracose pulmonaire. Note de MM. S. Arloing et E. Forgeot.

Il n'est pas vraisemblable comme l'ont pensé certains pathogénistes que les parcelles étrangères que le poumon renferme en plus ou en moins grande quantité lui arrivent par le sang.

— M. Gaston Bonnier fait hommage à l'Académie du premier fascicule du Tome II du Cours de botanique qu'il a publié en collaboration avec M. Leclerc du Sablon.

— Le prince Roland Bonaparte fait hommage à l'Académie d'une note de Géographie botanique qu'il vient de publier.

— Mme Ve Moissan et son fils demandent l'ouverture d'un pli cacheté déposé par M. Henri Moissan le 5 novembre 1906 inscrit sous le n° 7156.

— Ce pli contenait une note intitulée : « Recherches sur l'ammonium » par M. Henri Moissan.

L'amalgame d'ammonium peut s'obtenir en faisant réagir l'amalgame de sodium sur un sel ammo- au milieu de gaz ammoniac liquéfié. Pour que la réaction soit possible, il faut opérer en présence d'un excès de sodium.

Dans la production de l'amalgame d'ammonium par électrolyse d'un sel ammoniacal en présence du mercure il se forme un corps bleu. Ce dernier se décompose dès que le courant cesse. Il se dissout dans le mercure, qui paraît entrer dans sa constitution. Pour l'obtenir, on plonge l'électrode, lorsqu'elle est encore traversée par le courant, dans du mercure qui dissout le corps bleu, il augmente de volume, puis se décompose en présentant toutes les propriétés de l'amalgame d'ammonium.

— M. Witz est nommé membre correspondant pour la section de Mécanique, en remplacement de M. Bittzmann par 30 voix, M. Marchis n'en ayant obtenu que 3 et M. de Sparre 2.

— M. le Maire de la ville de Brive invite l'Académie à se faire représenter, le dimanche 16 juin 1907, à l'inauguration du monument érigé à la mémoire de Pierre-André Latreille.

M. Edmond Perrier est désigné pour représenter l'Académie à cette cérémonie.

— Sir Archibald Geikie, Président de la société géologique de Londres, invite l'Académie à se faire représenter, par un délégué, aux fêtes, par lesquelles la société célébrera le centenaire de sa fondation, les 26, 27 et 28 septembre 1907.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : « Le compte Rendu annuel des travaux exécutés par le service géographique de l'Indo-Chine (année 1906).

— Sur la forme du géoïde dans la région du Sahel d'Alger. Note de MM. Bourgeois et Noirel.

— Sur un nouveau procédé de réglage des tubes à rayons X. Note de M. G. Berlemont.

Ce procédé consiste à placer dans le champ cathodique une tige d'aluminium convenablement préparée, si on relie cette tige à la cathode et que l'on fasse passer dans le tube un faible courant pendant 2 ou 3 minutes, le tube devient très dur et se maintient dans cette état, si, au contraire, on relie la tige à l'anode en laissant fonctionner le tube normalement, il se ramollit graduellement.

— Détermination des limites d'inflammabilité des mélanges explosifs de vapeur d'éther et d'air. Note de M. Jean Meunier.

Il existe pour l'éther des limites d'inflammabilité analogues à celles du grisou. La limite inférieure d'inflammabilité est comprise entre 45 milligrammes et 90 milligrammes par litre, elle est probablement vers 75 milligrammes (ou grammes au mètre cube d'air) ; de même, on peut admettre 200 milligrammes comme limite supérieure au-dessus de laquelle le mélange ne devient inflammable que par addition d'air.

— Sur la réduction de la magnésie par le charbon. Note de M. Paul Lebeau.

La magnésie est réduite par le charbon au four électrique avec production de magnésium et de carbure de magnésium. Le magnésium et son carbure sont en grande partie détruits par l'action des gaz du four, qui se diffusent à travers les tubes de charbon. La température à laquelle s'effectue la réduction de l'oxyde de magnésium doit être très voisine du point d'ébullition de ce composé et peut être

même lui est-elle légèrement supérieure et ne se produit elle qu'entre la vapeur de carbure et la vapeur de magnésie.

— Sur le sulfure d'aluminium et ses combinaisons avec le sulfure de manganèse et le sulfure de fer. Note de M. Marcel Houdard.

Le sulfure d'aluminium irréductible aux plus hautes températures du four électrique. donne avec le sulfure de manganèse et le sulfure de fer deux combinaisons doubles Al^2S^4Mn, Al^2S^4Fe comparables aux aluminates. Ces deux composés sont cristallisés.

— Sur un nouveau chlorure de tantale. Note de M. C. Chabrié.

On obtient un sous chlorure de tantale $TaCl^2 2H^2O$ par réduction au rouge et dans le vide du pentachlorure par le sodium. Le produit de la réaction traité par l'eau acidulé par l'acide chlorhydrique donne une liqueur verte qui laisse déposer une poudre verte formée de cristaux vert émeraude et hexagonaux. Le sous chlorure se dissout faiblement dans l'eau froide mais un peu plus dans l'eau chaude.

— Méthode de synthèse des amides β-cétoniques non substituées par MM. Ch. Moureu et Lazennec.

On obtient ces dérivés en chauffant en solution alcoolique les amides acétyléniques avec une amine secondaire, ou mieux avec la pipéridine.

— Sur la migration des composés odorants. Note de MM. Eug. Charabot et G. Laloue.

La migration des produits odorants de la feuille vers l'inflorescence se trouve confirmée par les expériences signalées dans cette note. La quantité d'huile essentielle qui apparaît dans les sommités florifères est en rapport avec celle que l'on rencontre dans la tige. Ce dernier organe semble donc jouer le rôle d'un canal qui, pour la circulation des matières odorantes, relierait la feuille, organe de production, à la fleur organe de consommation. Tous les faits observés contribuent à justifier cette manière de voir.

Pendant l'accomplissement des fonctions de la fleur, de l'essence s'est accumulée dans les racines et dans les tiges, tandis que les feuilles et les inflorescences ont perdu une fraction de leur matière odorante. La plante a consommé de l'huile essentielle.

— Le Lutétien au Soudan et au Sahara. Note de M. R. Chudeau.

— M. Millochau adresse une note intitulée : « Au sujet du spectrohéliographe.

— M. Ed. Justin Mueller adresse une note sur la cause inhérente de l'altération de la poudre à base de collodion (poudre B) et des considérations théoriques sur les produits obtenus par l'action de l'acide nitrique de la cellulose.

Séance du 22 avril. — Sur la tuberculose primitive du poumon et des ganglions bronchiques et médiastinaux, communiquée aux jeunes bovidés par l'ingestion de virus tuberculeux d'origine humaine. Note de M. A. Chauveau.

— Sur les tremblements de terre des 15, 18, 19 avril 1907 enregistrés à Paris. Note de M. G. Bigourdan.

— Sur l'hydrogénation directe des éthers isocyaniques. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

L'isocyanate d'éthyle hydrogéné à la température de 180-190° en présence de nickel réduit donne de l'éthylamine, de la méthyléthylamine de la diéthyl et de la triéthylamine. La réaction principale est la réaction normale d'hydrogénation donnant lieu à la méthyléthylamine.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Le troisième fascicule du Tome I du Traité de physique de O. D. Chwoldson traduit par M. E. Davaux.

— Au sujet du spectrohéliographe. Note de M. Millochau.

— Sur les équations différentielles du second ordre et du premier degré dont l'intégrale est à points critiques fixes. Note de M. Gambier.

— Sur les équations aux intégrales réciproques. Note de M. Popovici.

— Sur la théorie de Nernst et les chaînes liquides à extrémités identiques. Note de M. J. Guyot.

— Sur la lumière positive et l'expérience de Melde. Note de M. P. Villard.

— Sur la phosphorescences des terres rares. Note de MM. J. de Kowalski et C. Garnier.

D'après les ravaux de sir William Crookes, de MM. Lecocq de Boisbaudry et Urbain, il était à supposer que les terres rares devaient être d'excellents luminophores. En les diluant dans des substances présentant le caractère d'électronogène, on pouvait s'attendre à obtenir des mélanges possédant une phosphorescence relativement intense et d'assez longue durée. Les corps phosphorescents employés ont été préparés en chauffant un mélange de carbonate alcalino terreux et de terre rare avec une quantité déterminée de soufre. On mélangeait au corps obtenu une fondant qui était incorporé au sulfure et chauffé 10 minutes avec lui.

Pour déterminer le maximum d'intensité lumineuse on a fait varier la quantité de terre incorporée dans un poids constant de sulfure Il en résulte que le degré de dilution est beaucoup plus grand dans le cas de la phosphorescence des terres rares incorporées aux sulfures et excitées par la lumière ultra-violette que dans ces mêmes terres rares incorporées aux oxydes et excitées par les rayons cathodiques.

La différence entre les dilutions s'expliquerait par le fait que les sulfures sont plus électronogènes que les oxydes. En outre les fondants employés

$$SO^4Na^2,\ B^4O^7Na^2,\ PO^4Na^2H$$

$$NaFl,\ KFl,\ KCl,\ SO^4K^2,\ SO^4Li^2,\ MgCl^2$$

bien purifiés, ont, ajoutés en quantités convenables au sulfure de Ca ou de Sr, contenant des terres rares, augmenté la lumière intense sur le sulfure de Sr contenant du samarium

— La phosphorescence des composés calciques maganasifères. Détermination de l'optimum. Note de M. L. Bruninghaus.

L'optimum garde la même valeur 0,5 % pour les divers sels dans lesquels on fait entrer le mélange d'oxyde de manganèse et de chaux. Dans ce système particulier de mélanges phosphorescents binaires, la nature différente des radicaux acides ne modifie pas la position de l'optimum, cet optimum dépend seulement du rapport du calcium au manganèse contenu dans chaque genre de mélanges. L'optimum semble donc être une constante caractéristique dépendant uniquement du rapport nombre d'atomes de manganèse, nombre d'atomes de calcium : rapport qui, dans les expériences précédentes a été trouvé égal à 1/254.

— Sur la triboluminescence de substances contenant du zinc. Note de M. Adrien Karl.

L'auteur est parvenu à préparer une classe de corps qui possèdent la triboluminescence. Il suffit de les écraser avec une baguette de verre, de métal ou dans un rodage à l'émeri pour observer une émission de lumière visible en plein jour. Dans l'obscurité le phénomène est très vif. La présence de l'air n'est pas nécessaire pour produire cette phosphorescence, on l'observe dans l'eau, le sulfure de carbone, l'éther, et dans des tubes où l'on a fait le vide après y avoir fait passer de l'hydrogène ou de l'azote.

On peut préparer de ces corps en chauffant, par exemple à 1200° un mélange de sulfure de zinc 5 parties, azotate de manganèse 1 partie, ou bien silice ou acide stannique 0,5 p. sulfure de zinc 5 parties, ou ce qui donne de meilleurs résultats : silicates, stannates de manganèse 0,75 p. et sulfure de zinc 5 parties.

Ces matières ont une apparence cristalline et leur couleur varie du jaune rosé au jaune verdâtre. Il ne paraît pas absolument certain que la triboluminescence soit due à la présence de composés définis, d'après l'analyse qui en a été faite. Peut-être cette propriété tient elle à des impuretés qu'il a été impossible de séparer de ces matières.

— Sur quelques observations complémentaires concernant une propriété de l'amalgame de platine signalée par M. Henri Moissan. Note de M. Paul Lebeau.

L'amalgame de platine semble être le seul qui jouisse de la propriété de former une émulsion stable avec l'eau ; toutefois ceux de calcium et de lithium s'émulsionne avec la benzine et le tétrachlorure de carbone. Cette propriété émulsive de l'amalgame de platine résulte, semble-t-il des phénomènes dus aux tensions superficielles qui s'exercent entre l'eau ou un autre liquide, l'amalgame de platine et le mercure.

— Remarque sur la constitution des alliages de cuivre. Note de M. Léon Guillet.

1° Tous les alliages binaires de cuivre présentent une zone de très grande fragilité qui correspond à un constituant unique se comportant toujours de la même manière sous l'action des réactifs ; 2° cette zone fragile se présente la même à partir du cuivre pur, excepté dans les alliages Cu-Cd lesquels ne présentent pas de solution solide pour les produits riches en cuivre, au contraire des autres alliages considérés ; parmi ces produits métallurgiques, il en est quelques-uns qui sont susceptibles d'être laminés et martelés.

— Sur un nouveau siliciure de tungstène Si^2Tu. Note de M. Ed. Défacqz.

Le siliciure de cuivre à 50 % de siliciure forme avec le tungstène amorphe, à la température du four électrique, une siliciure de formule SiTu, le même composé s'obtient également en réduisant par l'aluminium, en présence du soufre, un mélange de silice et d'anhydride tungstique ; de plus, des proportions différentes des produits employés dans l'une ou l'autre méthode permettent d'obtenir d'autres siliciures.

— Condensation des dérivés sodés des acyloïnes de la série grasse avec les éthers acétiques. Note de MM. L. Bouveault et René Locquin.

On désigne sous le nom d'acyloïnes des dérivés résultant de l'action à froid, au sein d'un dissolvant tel que la benzine ou de l'oxyde d'éthyle anhydre des acides monobasiques à fonction simple, puis de l'eau sur ses dérivés sodés. Les corps ainsi obtenus possèdent la formule générale R — CH (OH) — CO — R. L'acétate d'éthyle lui-même ne fait pas exception à la règle, cependant à chaud et sans dissolvant, il donne quand on le traite par le sodium de l'éther acétylacétique. Il était intéressant de savoir si dans ce cas là, la formation du dérivé sodé de l'acétoïne qui prend naissance à froid, ne constituait pas le terme intermédiaire de la condensation, qui ne se réalise qu'à chaud, de l'éther acétique en éther acétylacétique ne pourrait-on pas écrire.

$$\begin{matrix} R - CONa \\ \| \\ R - CONa \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 - COOC^2H^5 \\ \\ CH^3 - COOC^2H^5 \end{matrix} = 2R - C\,(OAzO) = CH - COOC^2H^3 + 2H^2$$

S'il en était ainsi on pouvait espérer obtenir les éthers β-cétoniques du type $R\text{-}CO - CH^2\,CO^2C^2H^5$ homologues de l'acétylacétate d'éthyle que l'on n'a pu obtenir jusqu'à présent par condensation directe. Or il est impossible, par action ultérieure de l'acétate d'éthyle sur le dérivé sodé d'une acyloïne de passer de ce dernier composé à l'éther β-cétonique correspondant.

Toutefois on est parvenu à obtenir des composés acides intéressants. Ainsi, par exemple en faisant réagir l'acétate d'éthyle sur la butyroïne sodée on obtient un acide répondant à la formule $C^{10}H^{18}O^2$ auquel correspondant un alcool *saturé* $C^{10}H^{20}O$ a odeur agréable de menthe. On peut préparer d'autres dérivés en partant des dérivés sodés de l'acétoïne de la propioïne, etc., etc.

— Sur l'éthylène imine (aldéhydate d'ammoniaque). Note de M. Marcel Delépine.

Il résulte de cette note que la formule de l'aldéhydate d'ammoniaque est bien celle d'ume imine trimérisée ; pour le moment la paraldimine et la triéthylidène triamine sont les seuls dérivés connus de l'aldéhyde et de l'ammoniaque, car l'hexaéthylidène tétramine de Kudernatsch est identique à la tricrotonylidinetétramine de Würtz.

— Sur la recherche et le dosage de l'ammoniaque dans la monométhylamine et les amines grasses très volatiles. Note de M. Maurice François.

Pour ce dosage on emploie un réactif analogue à celui de Nessler. Il est ainsi composé : iodure mercurique 22,7 gr., iodure de potassium 33, soude caustique exempte d'ammoniaque pour un litre d'eau. Les quantités des différents sels employés doivent être exactement dosées ; on pèse 0,10 de chlorhydrate de méthylamine à essayer, on les fait tomber dans une petite éprouvette graduée de 20 centimètres cubes par addition de 15 centimètres cubes d'eau, on dissout le sel ; on ajoute 5 centimètres cubes de réactif et l'on fait passer le mélange dans un tube à essai qu'on chauffe lentement en le promenant sur la flamme d'une lampe à alcool jusqu'à ce qu'il se produise, dans le liquide de fines bulles gazeuses. Avec le chlorhydrate de méthylamine la liqueur reste limpide et incolore et avec 1 °/₀₀ de chlorhydrate d'ammoniaque il y a un précipité rouge bien abondant. Quant au moyen de ce réactif on a reconnu la présence d'ammoniaque dans la méthylamine, on prend 0,500 environ (mais pas au-dessus) de chlorhydrate à analyser, on les place dans un tube on sèche pendant 5 heures à 110°, puis on fait passer cette prise d'essai dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes bouchant à l'émeri, on ajoute 7 centimètres cubes d'une solution de soude à 30 °/₀, 10 centimètres cubes d'une solution de carbonate de sodium cristallisé à 20 °/₀ ; on complète avec de l'eau jusqu'au trait, et l'on ajoute 5 grammes d'oxyde jaune de mercure. On enveloppe la fiole de papier noir et on agite. On laisse reposer quelques minutes. On recherche sur un essai l'ammoniaque. Si la liqueur n'en contient plus on dose la méthylamine par distillation et en se tenant comme indicateur de tournesol d'orcine, d'eau de baryte comme alcali titré et d'acide sulfurique comme acide titré.

— Sur la composition et l'analyse du Wolfram et de la hübnérite. Note de M. Paul Nicolardot.

Pour analyser le wolfram on pulvérise le minerai et on le fond au creuset d'argent et sur la lampe à alcool avec trois fois son poids de soude ou de potasse. En moins d'un quart d'heure la réaction est terminée tout le tungstène est transformé en tungstate alcalin. On reprend la fonte par l'eau tiède, on lave bien le résidu et on le détache du creuset. On filtre, transforme les combinaisons du soufre, en acide sulfurique par l'eau bromée on acidifie par l'acide azotique ou l'acide tartrique qui empêche la précipitation de l'acide tungstique, on précipite par le nitrate de baryte, on examine si le précipité barytique ne contient pas du silice et d'acides tungstique, colombique ou tantalique. On sépare la liqueur acide, on évapore à sec pour séparer la silice qui doit être très blanche, si elle est jaune on la refond avec du bisulfite de potassium, on s'assure si elle ne renferme pas d'acides colombique et tantalique au moyen de l'acide fluorhydrique. On traite la liqueur acide séparée de la silice par l'acide sulfhydrique on sépare le précipité s'il y en a un, on recherche l'arsenic, le molybdène et même l'étain, etc., on filtre, on alcalinise la liqueur par l'ammoniaque et l'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique, le tungstène est transformé en sulfo-tungstate que l'on décompose avec précaution par l'acide chlorhydrique et le tungstène se précipite sous forme de sulfure brun. En solution, il reste un peu de fer et de phosphate. Dans le résidu inattaqué par la soude on retrouve le fer, le manganèse, la cassitérite et la gangue (quartz généralement). Mais ce résidu ne renferme jamais d'acide tungstique.

L'attaque facile du wolfram ou de la hübnérite par la soude indique que le tungstène ne s'y trouve pas à l'état de bioxyde qui n'est attaqué que très lentement par la soude. Il résulte de ce fait que le wolfram est certainement un tungstate ferreux.

— Différenciation des tissus du stype et de la fronde des *Equisetum*. Note de M. Queva.

— La genèse expérimentale des processus vitaux. Note de M. Kunstler.

— Quelques remarques sur la nourriture de la sardine. Note de M. Cépède.

— Les fonctions de l'hypophyse et de la glande pinéale. Note de M. de Cyon.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 6 *mars* 1907.

1. *Enlevage blanc sur bordeaux d'α-naphtylamine.* Pli cacheté N° 1647, du 16 juillet 1906. — M. Justin-Mueller part de la recette de M. Paul Wilhelm, qui renferme de la cétopaline et de l'hyraldite C extra. La réaction acide, favorable à l'enlevage, et que recommandait M. Wilhelm, peut être obtenue au moyen d'un sel d'ammoniaque, par exemple le chlorhydrate, que l'on peut introduire dans la couleur d'enlevage. Mais celle-ci se conserve mal ; il est préférable de plaquer les pièces teintes en bordeaux avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à raison de 20 grammes par litre. Avec cette modification, la glycérine et l'acide phénique sont inutiles. Des précautions sont à prendre au séchage dans les chambres chaudes. Opérer à température mitigée.

Ce pli est accompagné de recettes et d'échantillons.

Pli cacheté N° 1660 *du* 17 *août* 1906, du même auteur, sur le même sujet. — M. Justin-Mueller ajoute de l'aniline à sa couleur au chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui lui permet de supprimer la préparation du tissu en sel ammoniac. La couleur ne se conserve pas bien ; il faut la rafraîchir souvent en y ajoutant de la cétopaline. Les mêmes précautions sont à prendre pour le séchage dans les chambres chaudes.

L'examen de ces deux plis est confié à M. Henri Schmid.

2. *Blanchiment continu des tissus de coton au large.* — Concours au prix N° 43. — Le rapporteur, considérant qu'un prix ne saurait être attribué qu'à une invention ayant déjà fait son entrée dans la pratique, juge qu'il n'y a pas lieu d'accorder la récompense sollicitée par l'auteur.

Cependant, son travail paraît présenter assez d'intérêt pour être publié au Bulletin. Le rapporteur soumet cette proposition au Comité.

Le sujet appartenant au domaine de la mécanique, le secrétaire propose le renvoi de son examen et du rapport de M. Zundel au Comité de mécanique.

3. *Enlevage sur grenat d'α-naphtylamine.* Note complémentaire de M. Sunder. — M. Sunder adresse au Comité un complément d'observations concernant l'application de son procédé, faisant ressortir les avantages de l'anthraquinone sur l'écarlate d'induline.

Le comité renvoie à M. Henri Schmid l'examen de cette note.

4. *Métallisation des fibres.* — M. Gilliéron conclut à l'insertion au Bulletin du pli cacheté de M. Moritz (N° 827), du 22 juillet 1895, suivi de son rapport.

Le rapporteur joint à son travail une lettre personnelle, à lui adressée par M. Moritz, et donnant des détails et indications intéressantes quant à la façon dont opérait ce dernier. Ces indications pratiques faisant complètement défaut dans le pli cacheté, M. Gilliéron propose au Comité de demander à M. Moritz l'autorisation d'insérer cette lettre complémentaire au Bulletin de la Société à la suite du pli, étant donnée l'utilité que peut présenter un travail aussi complet que celui de M. Moritz pour une industrie assez spéciale, et pouvant se développer une fois ou l'autre.

5. *Mordant d'étain. Recherches sur le (—) des Anciens.* — MM. Scheurer et Gilliéron n'ont fait entrer en jeu dans leurs préparations que des éléments qui se trouvaient entre les mains des hommes dans l'antiquité. Ce sont, comme bases, l'étain, le carbonate de soude (natron), les cendres fraîches de bois (carbonate caustique), chaux caustique, soude caustique (action de la chaux caustique sur le carbonate de soude).

Comme acides, le jus de citron et le vinaigre (1).

Au moyen de ces drogues, les auteurs ont préparé :

a) *Acétate stanneux.* — Produit de l'attaque directe de l'étain par le vinaigre. Mordant de concentration faible.

Citrate basique d'étain. — Action directe du jus de citron sur l'étain métallique. On obtient un précipité abondant d'un citrate basique stannoso-stannique, insoluble dans l'eau et avec lequel on peut préparer les mordants suivants :

b) *Citrate basique dissous dans l'acide acétique ;*
c) *Citrate basique dissous dans l'alun ;*
d) *Citrate basique dissous dans un léger excès de carbonate de soude ;*
e) *Citrate basique dissous dans la soude caustique.*

Les auteurs considèrent le produit de la dissolution du citrate basique dans l'alun comme étant très probablement le mordant utilisé par les teinturiers coptes.

6. *Noir d'aniline, teinture des tissus de laine et tissus mixtes sur pied de bleu au prussiate.* — M. Fr. Könitzer, à Zittau, envoie à la Société industrielle la copie de son brevet dont la demande a été faite le 9 décembre 1903 et qui a été accordé le 29 septembre 1906. Une série d'échantillons y est jointe. Le procédé consiste à générer du bleu de Prusse sur le tissu de laine, et à traiter celui-ci suivant la méthode généralement employée pour le tissu de coton : imprégnation en bain de noir d'aniline, oxydation, chromatage. Par le traitement en bleu de Prusse, la laine acquiert la propriété de se teindre en noir d'aniline.

M. Henri Schmid est chargé d'examiner le brevet.

Séance du 3 avril 1907

Rectification. — *Bulletin*, juin-juillet **1906**, page 223, deuxième ligne depuis le bas. — C'est par erreur que figure le rongeant neutre à la rongalite C, additionnée de citrate de fer, nitrite de soude et ricinate de soude, sous les noms de Baumann, Thesmar et Frossard. Il faut lire : Baumann, Thesmar et Hug.

1. *Couleurs azoïques imprimées sur préparation en naphtol. Amélioration du blanc par un passage en ferrocyanure alcalin.* Pli cacheté Dondain et Corhumel, n° 1431, du 10 décembre 1903. — Les auteurs attribuent la médiocrité que présentent souvent les blancs sur tissus préparés en naphtol et imprimés en azoïques à la présence de traces de diazo non décomposé, salissant les bains de passage. Ils obvient à cet accident de fabrication en passant le tissu au large en bain de sulfite de sodium s'il s'agit de rouge de para et de ferrocyanure de potassium dans le cas du bordeaux d'α-naphtylamine.

2. *Couleurs azoïques imprimées en fonds sur naphtol, avec enluminages au tannin. Amélioration du blanc par l'introduction du ferrocyanure alcalin dans le bain d'émétique.* Pli cacheté Dondain et Corhumel, n° 1431, du 10 décembre 1903. — Les auteurs ajoutent du ferrocyanure de sodium au bain

---

(1) Le jus de citron = solution d'acide citrique à 85 grammes par litre.
Le vinaigre = solution d'acide acétique anhydre, à 4 1/2 — 5 %.

d'émétique. Le blanc est ainsi conservé parfait ; les couleurs au tannin sont, en outre, plus vives et mieux fixées.

3. *Enlevages sur noir d'aniline (Prud'homme). Amélioration du blanc par un passage en ferrocyanure alcalin.* Pli cacheté Dondain et Corhumel, n° 1431, du 10 décembre 1903. — Pour éviter que les rouges enluminés fixés, comme ferrocyanures doubles de colorant basique et de zinc, se détachent partiellement au chromage et au lavage, salissant ainsi le blanc et les autres enlevages de couleurs claires, les auteurs passent dans un bain de ferrocyanure de sodium.

Pour éviter le chromage, ils emploient un noir renfermant une certaine quantité de sel pour noir inverdissable, livré au commerce par la maison Oehler (Offenbach).

4. *Enlevages blancs au sel d'étain sur rouge de para et bordeaux d'α-naphtylamine. Amélioration du blanc par l'introduction de ferrocyanure de sodium dans la couleur d'enlevage.* Pli cacheté Dondain et Corhumel, n° 1431, du 10 décembre 1903. — Le blanc enlevage au sel d'étain, à imprimer sur préparation en naphtol, est additionné de ferrocyanure alcalin.

L'observation qui a donné lieu à cette modification est due à M. Jules Brunner.

L'examen des questions traitées dans ce pli est remis à M. Henri Schmid.

5. *Enlevages de couleurs basiques sur noir d'aniline au moyen des sels de l'acide phénylhydrazine sulfonique.* Pli cacheté Dondain et Corhumel, n° 1502, du 24 octobre 1904. — Les auteurs ont reconnu que la couleur d'enlevage doit être légèrement alcaline et réductrice, pour éviter la destruction des matières colorantes basiques sous l'influence de l'atmosphère de l'appareil de vaporisage. Dans la couleur ordinaire, qui se compose généralement de blanc de zinc, acétate de magnésie et acétate de soude, ils ajoutent un sel de l'acide phénylhydrazine sulfonique.

M. Henri Schmid est chargé de l'examen de ce pli.

6. *Enlevage blanc sur bordeaux d'α-naphtylamine.* Plis cachetés Justin-Mueller, n°s 1647 et 1660, du 16 juillet 1906 et 17 août 1906. — Le rapporteur constate que les idées émises par l'auteur l'ont déjà été antérieurement par d'autres chimistes, et que les perfectionnements proposés par M. Justin-Mueller ne semblent pas rendre le procédé plus pratique.

Toutefois, étant donné l'intérêt de ce travail, au point de vue de l'historique des enlevages à l'hydrosulfite, le rapporteur propose l'insertion au *Bulletin* des plis cachetés, suivis de son rapport. — Adopté.

7. *Rouge de nitrosamine vapeur, s'imprimant simultanément avec couleurs au soufre et à l'indigo.* Pli cacheté Cam. Favre, n° 1584, du 16 décembre 1905. — Le rapporteur, ne constatant pas d'antériorité au procédé de M. Cam. Favre, propose l'insertion au *Bulletin* de ce pli cacheté, suivi de son rapport.

8. *Demande de prix de MM. Chagué père et fils, à Masevaux, pour l'introduction en Haute-Alsace de la fabrication du cuir tanné au chrome.* — MM. Chagué père et fils, à Masevaux, sollicitent de la *Société industrielle* un prix pour l'introduction dans la Haute-Alsace du tannage au chrome, qu'ils pratiquent dans leurs établissements depuis trois ans.

Le Comité de mécanique, qui avait été saisi de la question, propose la nomination d'une commission, composée de deux de ses membres et de deux membres du Comité de chimie. Ce dernier Comité désigne MM. Léon Bloch et Ch. Weiss.

9. *Abonnement aux procès-verbaux du Comité de chimie.* — Les procès-verbaux des séances du Comité de chimie contiennent une analyse sommaire de tous les travaux de chimie que reçoit la Société. Ils sont publiés en épreuves dans la première quinzaine de chaque mois, c'est-à-dire une huitaine de jours après la séance du Comité.

Les procès-verbaux tiennent immédiatement les membres du Comité au courant de tout ce qui s'est passé aux séances. Ce n'est que quelques mois plus tard qu'ils paraissent dans le *Bulletin de la Société*. Il en est de même des travaux, rapports, plis cachetés, dont la publication intégrale se fait souvent attendre pendant plusieurs mois.

Frappée des inconvénients qui peuvent résulter de ce retard pour les maisons d'impression qui ne reçoivent pas les épreuves des procès-verbaux de son Comité de chimie, la *Société industrielle de Mulhouse* offre au prix de

M. 10 ou Fr. 12 50 par an

un abonnement à l'épreuve des procès-verbaux du Comité de chimie.

Cet abonnement donnera droit à la table des matières annuelle, ainsi qu'à la table décennale des séances du Comité de chimie.

Les maisons ou les personnes, désireuses de s'abonner à ce service, sont priées de s'adresser au secrétariat général de la *Société industrielle de Mulhouse*.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1907) du tome XXI (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst

Brevets pris en Amérique.

MARS 1907. — 783e Livraison.

Celluloïd.

Chimie analytique appliquée.

Varia.

Académie des Sciences.

Nécrologie.

Revue des brevets.

Brevets pris à Paris, Berlin, Londres, etc.

Brevets français.

AVRIL 1907. — 784e Livraison.

Brevets pris à Berlin.

MAI 1907. — 785e Livraison.

Eclairage.

Tannerie.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Rouen.

Correspondance.

Revue des Brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets français.*


GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9268

